

И.В.Золотухин О.В.Стогней

**ФИЗИКА НАНОСИСТЕМ:
ГРАФЕНЫ И
ГРАНУЛИРОВАННЫЕ
НАНОКОМПОЗИТЫ**

Учебно-методическое пособие

Воронеж 2011

Часть I ГРАФЕНЫ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО ВВЕДЕНИЕ

Графены – это чудо материалы.

Более 70 лет назад Ландау и Пайэрлс теоретически доказали, что двумерные (2D) кристаллы термодинамически не стабильны и не могут существовать в обычных условиях. С теоретической точки зрения при обычных температурах тепловые флуктуации в низкоразмерных кристаллических решетках должны приводить к таким смещениям атомов, которые сравнимы с межатомными расстояниями.

Эти воззрения затем были подтверждены экспериментально путем наблюдений за структурой тонких пленок. Тонкие пленки быстро деградируют с уменьшением толщины, распадаясь на отдельные островки толщиной в несколько атомных слоев. Экспериментально подтвержден тот факт, что такие пленки плавятся при более низких температурах по сравнению с объемными кристаллами. Вообще существовало мнение, что если в основании нет трехмерного 2D кристалла, то существование и тонкого двумерного и стабильного слоя невозможно.

Так продолжалось до тех пор, пока в 2004 году не был открыт графен и другие однослойные структуры: нитрид бора, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП), которые имеют 2D решетку. Эти и подобные им двумерные кристаллы были получены на некристаллических решетках, на поверхности жидких суспензий и даже суспензионных мембранах [1]. Важно отметить, что синтезируемые 2D кристаллы являются не только непрерывными, но и весьма качественными. Последнее особенно важно в случае графена, в котором носители заряда могут перемещаться на тысячи межатомных расстояний без рассеяния. Необходимо отметить, что существование однослойных тонких кристаллов не всегда соответствует существующим теоретическим представлениям. Так, быстрой закалкой из жидкого состояния могут быть получены 2D кристаллы, которые находятся в метастабильном состоянии и выделены из 3D материала

лов. Размеры таких 2D кристаллов значительно меньше 1 мм. Вследствие быстроты процесса охлаждения между атомами образуются сильные связи, которые препятствуют генерации дислокаций и других дефектов даже при повышенных температурах. Общепринятая точка зрения такова: 2D кристаллы становятся стабильными, когда размеры кристалла не превышают 10 нм. При таких размерах возникает щель в спектре упругих энергий, которая препятствует прохождению обычных упругих колебаний, тем самым минимизирует общую свободную энергию.

Перейдем к определению 2D кристаллов. Обычно одноатомная плоскость считается 2D кристаллом, а 100 слоев считаются тонкой пленкой 3D материала. Сколько слоев должно быть, чтобы считать структуру 3D материалом? В случае графена ситуация достаточно ясна. Показано, что электронная структура быстро эволюционирует к 3D пределу, которым является графит при наличии 10 слоев. Тем не менее не только графен, но и бислойные образцы имеют простой электронный спектр: оба являются полупроводниками с нулевой запрещенной зоной (они могут также считаться полуметаллами с нулевым перекрытием зон с одним типом электронов и дырок). Для трех и более слоев спектр становится более сложным. Появляется несколько видов носителей зарядов, проводящая и валентная зона перекрываются. Это приводит к тому, что графены с числом слоев (от 3 до 20) вырождаются в различного типа 3D кристаллы. Толщина структуры должна быть значительной и имеются основания считать такую структуру тонкой пленкой графита. С экспериментальной точки зрения такое определение возможно когда длина экранирования в графите, равная 5 \AA , которая по толщине меньше, чем два слоя пленки. Следовательно, должно быть различие между поверхностью и объемом даже для пленок, толщина которых четыре слоя.

Таким образом, графен – это однослойная гексагональная структура атомов углерода, которая не является эквивалентной структуре гексагональной сетки графита.

1 ГРАФЕНЫ И НАНОГРАФИТЫ

1.1 Теоретические сведения

Общие сведения о графенах

Углерод является одним из наиболее интересных химических элементов. Он не только служит основой обширного царства органических веществ, но сам образует разнообразные кристаллы и наноструктуры. Общеизвестными кристаллами являются алмаз и графит. Наноструктуры построенные из атомов углерода: это нанотрубки и фуллерены. Такое богатство форм связано со способностью атомов углерода по - разному соединяться между собой, а также создавать различные решетки при взаимодействии с атомами других элементов.

В результате гибридизации s - и p - орбиталей четырех валентных электронов атомы углерода могут образовывать ковалентные связи со своими соседями, причем разные способы гибридизации приводят к различной ориентации и числу связей.

При sp^3 – гибридизации атомы углерода соединяются в трехмерную систему – тетраэдрическую кристаллическую решетку алмаза. При sp^2 – гибридизации образуется двумерная плоская структура – графен, кристаллическая решетка которого имеет вид шестиугольных сот. Наиболее привычная форма углерода – графит может рассматриваться как стопка листов графена, относительно слабо связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса.

Слабое сцепление между слоями в графите (это свойство используется в карандашах) уже давно наталкивало на мысль о том, что графен может быть получен как изолированный объект в виде двумерной мембраны толщиной в один атом. Помимо технических сложностей (как собрать однослойную мембрану), существовали некоторые опасения в возможности существования такой одноатомной мембраны. Считалось, что термические флуктуации отдельных атомов могут разрушить

упорядоченное расположение атомов углерода и тем самым разрушить решеточную мембрану. Однако, после классических работ Березинского, Костерлиде и Таулеса (1977 - 1979 годы) стало ясно, что в двумерной решетке квазидальний порядок, сохраняющий основные свойства кристаллов все же существует и изолированный лист графена, как двумерная мембрана в трехмерном пространстве, так же является довольно устойчивым образованием. Тепловые колебания атомов углерода, направленные перпендикулярно графеновому листу не разрушают его структуру в смятый комок.

Новая эпоха для графена началась в 2004 году, когда он был получен К.С. Новоселовым, А.К. Геймом, С.В. Морозовым [2]. Графен был получен с помощью микромеханического расщепления графита. В этом методе поверхность графита плотно прижимается и трется о полированную поверхность кремния, покрытую слоем оксида SiO_2 толщиной 300 нм. Слой SiO_2 такой толщины позволяет увидеть графеновые листы в обычном оптическом микроскопе.

Графен оказался устойчивым на воздухе и при комнатной температуре. Находясь на подложке, он механически устойчив и на нем в некоторых местах образуются наибольшие локальные искривления нанометровых размеров – «рипплы», что не отражается на его свойствах.

Получение графена вызвало большой интерес, который только усилился в связи с экспериментальным обнаружением уникальных свойств этой системы. С точки зрения практического использования графен интересен как перспективный материал для создания нанoeлектронных устройств. Графен, являясь двумерной системой, обеспечивает абсолютный предел миниатюризации, и, по крайней мере в одном измерении, почти идеально подходит к современным планарным технологиям создания интегральных схем. С помощью нанофотографии из графена можно вырезать плоские участки произвольной формы устанавливать на них контактные и бесконтактные электроды. Кроме того, на основу листа графена можно нано-

сить разнообразные структуры и сверхрешетки (например, упорядоченный слой адсорбированных атомов или периодически расположенные отверстия, которые могут обладать интересными свойствами). Подвижность носителей заряда в чистых образцах графенов достигает рекордно высоких значений и почти не зависит от концентрации, что является очень ценным для возможных применений в баллистической наноэлектронике, принципиально отличающейся от традиционной (транзисторной).

Отметим, что щель между уровнями Ландау у графена в типичных лабораторных магнитных полях величиной 10 – 20 Тл (Тесла) достигает значения в несколько тысяч градусов, а это позволяет наблюдать квантовый эффект Холла и использовать его для создания эталонов сопротивления даже при комнатной температуре.

Графен представляет интерес не только с точки зрения возможных практических приложений, но и с фундаментальной точки зрения – вследствие уникальных электронных свойств. Вблизи уровня Ферми электроны в графене обладают линейной дисперсией, а энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости отсутствует, так что электроны могут описываться двумерным уравнением Дирака для безмассовых частиц.

Модель зонной структуры графена служила стартовой площадкой для изучения свойств графита, но в многослойных стопках взаимодействие между слоями существенно искажает свойства графена. Только после 2004 года, когда были получены надежно изолированные слои графена, стало ясно, что на примере этой системы фактически можно изучать новый вид частиц - безмассовые заряженные квазичастицы, нигде больше не существующие в природе. Такие свойства частиц как двумерность, спинорная природа, нулевая масса, отсутствие щели в спектре приводят к ряду электронных явлений, не имеющих аналогов ни в каких других физических системах.

Уравнение Дирака для электронов в графене

Каждый атом углерода в графене находится в окружении трех ближайших соседей и обладает четырьмя валентными электронами. Три электрона образуют sp^2 - гибридные орбитали, направленные под углом 120° друг к другу и образующие ковалентные связи с соседними атомами, ориентированные в одной плоскости. Четвертый электрон, располагается перпендикулярно к этой плоскости. Он представлен $2p_z$ - орбиталью. Он может перескакивать с одного атома на другой и формирует наполовину заполненную p - зону, ответственную за электронные свойства графена (рис. 1.1).

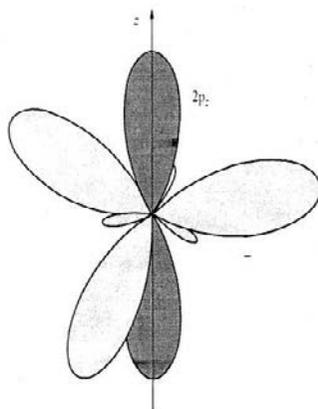


Рис.1.1. Три sp^2 - гибридные орбитали атома углерода, направленные под углом 120° , образующие ковалентные связи с соседними атомами, и перпендикулярная им $2p_z$ - орбиталь

Теоретическое изучение электронных свойств графена в простом приближении сильной связи с учетом взаимодействия ближайших соседей показало, что дисперсия электронов графена вблизи уровня Ферми является линейной, а щель в спектре отсутствует.

Кристаллическая решетка графена - шестиугольные "пчелиные соты" - может быть представлена в виде совокупности двух взаимопроникающих решеток Бравэ А и В, имеющих элементарную ячейку в форме параллелограмма (рис. 1.2). Период этих решеток равен $a = 2,46 \text{ \AA}$, а их первая зона Бриллюэна имеет вид шестиугольника со стороной $4\pi/3a$. Поскольку периодический потенциал решетки создается двумя смещенными относительно друг друга подрешетками, то волновая функция электрона в таком потенциале представляет собой линейную комбинацию двух блоховских волн, построенных на этих подрешетках:

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_A(\mathbf{r})X_A(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \psi_B(\mathbf{r})X_B(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (1.1)$$

где \mathbf{k} - квазиимпульс электрона.

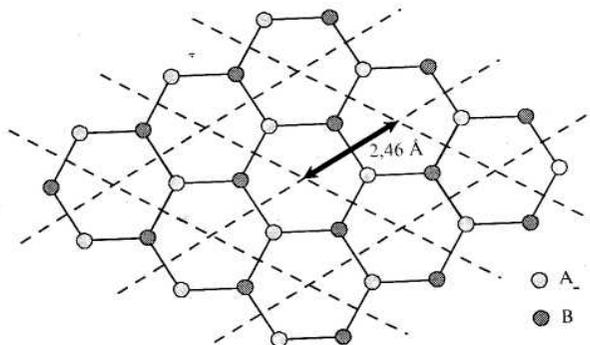


Рис. 1.2. Двухмерная кристаллическая решетка графена типа "пчелиные соты", как совокупность двух взаимопроникающих подрешеток А и В.

Коэффициенты разложения ψ_j ($j = A, B$) являются огибающими блоховских волн и играют роль эффективной волновой функции электрона, которая подчиняется эффективному урав-

нению – аналогу приближения "эффективной массы". Поскольку в случае графена таких огибающих две, то эффективная волновая функция электрона является двухкомпонентной.

По своим электронным свойствам графен является двумерным полупроводником с нулевой запрещенной зоной. Квазичастицы в графене формально описываются гамильтонианом дираковского типа.

$$H = -i\hbar v_F \sigma \nabla, \quad (1.2)$$

где $v_F \approx 10^6 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ – скорость Ферми, $\sigma = (\sigma_x, \sigma_y)$ – матрица Паули, ∇ - оператор дифференцирования.

Такое описание, которое является теоретически строгим в пренебрежении многочастичными эффектами, характерными для массивных твердых тел было подтверждено экспериментальными измерениями циклотронной массы носителей в графене в зависимости от их энергии. Эти измерения подтвердили, что квазичастицы в графене подчиняются линейному закону дисперсии. Тот факт, что носители заряда в графене описываются уравнением Дирака, а не привычными в твердотельной физике уравнением Шрёдингера, обусловлен симметрией кристаллической решетки графена, которая состоит из двух эквивалентных подрешеток А и В. Электронные подзоны, образованные симметричной и антисимметричной комбинацией волновых функций на этих двух подрешетках пересекаются на краю зоны Бриллюэна что приводит к конусообразному энергетическому спектру вблизи "дираковских" точек К и К' (рис. 1.3). Как следствие, квазичастицы, подобно безмассовым релятивистским частицам, имеют линейный закон дисперсии $E = \hbar k v_F$, где роль скорости света играет скорость Ферми $v_F \approx c/300$, где c - скорость света. Вследствие линейности спектра можно ожидать, что поведение квазичастиц в графене будет в корне отличаться от поведения квазичастиц в обычных

металлах и полупроводниках, имеющих параболический закон дисперсии, такой же как и для свободных электронов.

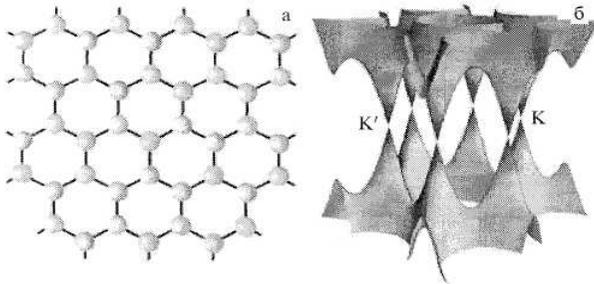


Рис. 1.3. (а) Кристаллическая структура графена. Две подрешетки обозначены разным цветом (черный и серый). (б) Зонная структура графена: зона проводимости и валентная зона соприкасаются в точках К и К'.

Линейный закон дисперсии является важнейшей, но далеко не единственной особенностью квантового транспорта, обусловленного уравнением Дирака. При положительных энергиях (выше дираковской точки) токонесущие состояния подобны электронам и заряжены отрицательно. При отрицательных энергиях, если валентная зона не целиком заполнена, квазичастицы ведут себя как положительно заряженные частицы (дырки) и могут рассматриваться как твердотельный аналог позитронов. Однако электроны и дырки в физике твердого тела, как правило, описываются отдельными независимыми уравнениями Шрёдингера со своими эффективными массами. В противоположность этому электроны и дырки в графене оказываются взаимосвязанными, проявляя свойства зарядово-сопряженной симметрии. В графене это обусловлено симметрией его кристаллической решетки и тем, что квазичастицы в графене описываются двухкомпонентной волновой функцией, построенной на основе двух подрешеток А и В.

Эффект электрического поля

К настоящему времени наиболее часто в качестве подложки для графена используется подложка из полированного кремния на поверхности, которой имеется слой окисла (SiO_2) толщиной 300 нм. Подложка из SiO_2 служит изолирующим слоем, а легированный кремний играет роль затвора и позволяет управлять концентрацией носителей заряда в графене. Под действием электрического поля может быть изменен тип носителей заряда: с электронного на дырочный (рис. 1.4) [3, 4].

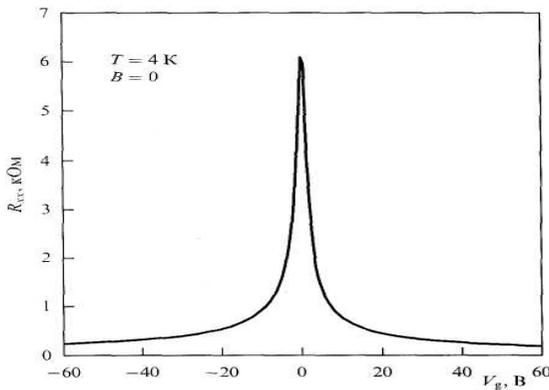


Рис. 1.4. Амбиполярный эффект электрического поля в графене. Положительное (отрицательное) напряжение на затворе индуцирует электроны (дырки) с концентрацией $n = \alpha V_g$, где $\alpha \approx 7,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2} \text{ В}^{-1}$ при толщине подзатворного SiO_2 – диэлектрика 300 нм.

В электрических полях, ограниченных значением, при котором происходит пробой диэлектрика, можно достигать концентрации носителей n до 10^{13} см^{-2} . При этом во всем интервале концентраций сохраняется высокая подвижность носителей (до $20000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$), слабо зависящая от температуры. Как

следствие, баллистический транспорт субмикронного масштаба реализуется даже при комнатной температуре. Подвижность носителей в графене, которая обычно ограничивается наличием примесей и нановолнистостью графена, имеет огромный потенциал для роста и может достигать значений $200000 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$, что обусловлено только фононным рассеянием.

Другой необычной особенностью графена является то, что его проводимость σ остается конечной даже при стремлении к нулю концентрации носителей n и, более того, приближается к величине проводимости $4e^2/h$. Подчеркнем, что в этом случае квантуется проводимость, а не кондактанс. Минимум квантовой проводимости для дираковских фермионов был предсказан в ряде теоретических работ.

В эксперименте важную роль может играть макроскопическая неоднородность на масштабе, превышающем длину свободного пробега зарядов. В более малых образцах или после мягкого отжига, минимальная проводимость $4e^2/h$ имеет меньший разброс.

Квантовый эффект Холла в графене

Одним из ярких проявлений необычности графена, подтверждающих то, что квазичастицы описываются законами квантовой электродинамики – это обнаружение квантового эффекта Холла (КЭХ). В монослойном графене КЭХ проявляется в виде непрерывных эквидистантных ступенек в холловской проводимости σ_{xy} , которая проходит через нуль в точке электронейтральности (дираковской точке), где тип проводимости меняется с дырочного на электронный. Последовательность плат имеет ожидаемую высоту ступенек, но сдвинута по сравнению со "стандартной" на $1/2$, так что холловская проводимость выражается в виде,

$$\sigma_{xy} = 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad (1.3)$$

где N — целое число, а множитель 4 обусловлен двукратным спиновым и долинным вырождением.

Таким образом, в монослойном графене мы имеем "получелый" КЭХ. Такое необычное поведение в настоящее время хорошо объяснено - оно обусловлено спецификой квантования дираковских фермионов в графене с линейным законом дисперсии в магнитном поле B , которое описывается выражением вида $E_N = \pm v_F \sqrt{2ehBN}$, где знаки (+) и (-) относятся соответственно к электронам и дыркам. Самое существенное, что при $E = 0$ имеется нулевой уровень Ландау, принадлежащий одновременно и электронам, и дыркам, чем и объясняется необычное квантование холловской проводимости.

Линейный спектр в графене и большая величина скорости Ферми приводит к огромному орбитальному расщеплению. Расстояние между уровнями Ландау с $N = 0$ и $N = 1$ равно $\Delta E \approx 400[K] \sqrt{B}$, где B - магнитное поле в Теслах. Это означает, что при $B = 30$ Тл расщепление первых уровней примерно равно 2200 К, что почти на порядок превышает комнатную температуру. Кроме того, весьма слабая зависимость подвижности носителей в графене от температуры приводит к тому, что соотношение $\mu B \gg 1$ выполняется уже при величине B , исчисляемой в несколько Тесла. Это позволяет наблюдать квантовый эффект Холла даже при комнатных температурах, что может быть важным в метрологии.

Возможная сверхпроводимость в графене. Спаривание электронов в теории Бардина – Купера – Шриффера

Согласно современным представлениям, основной причиной сверхпроводимости является образование связанных пар

электронов (эффект Купера), благодаря чему электронная жидкость приобретает свойства сверхтекучести. Пары электронов образуются вследствие особых сил притяжения между электронами. Обычно эти силы связаны с колебаниями атомов решетки. Кристаллическая решетка даже при $T = 0$ находится в колебательном движении (так называемые нулевые колебания). Благодаря электростатическому взаимодействию зарядов электрона и ионов решетки в окрестности каждого электрона режим колебаний решетки изменяется, что вызывает дополнительные силы, действующие на другой электрон. С точки зрения квантовой теории эти силы появляются вследствие того, что электроны могут обмениваться фононами - квантами колебаний решетки. Эти силы всегда соответствуют притяжению и могут превышать непосредственное кулоновское отталкивание электронов. Электроны образуют пары, находясь на некотором расстоянии, друг от друга. Это расстояние зависит от температуры и находится в пределах 10^{-5} - 10^{-6} см и называется длиной корреляции спаренных электронов.

Рассмотрим явление сверхтекучести, связанное не с электрон - электронным спариванием, а с электрон - дырочным спариванием в двойном слое графенов. Здесь под двойным слоем понимают два параллельных листа графена, разделенных слоем диэлектрика толщиной D , которая достаточно велика для того, чтобы можно было пренебречь туннелированием между листами графенов. С помощью двух независимых электродов можно устанавливать заданную концентрацию носителей заряда и соответствующий химический потенциал μ в каждом из слоев (рис. 1.5). Рассмотрим случай равных плотностей носителей зарядов, когда в верхнем слое химический потенциал имеет значение $\mu > 0$ и носителями заряда являются электроны, а в нижнем слое химический потенциал равен $-\mu < 0$ и носителями заряда являются дырки. Такая электрон - дырочная система на первый взгляд является неустойчивой вследствие кулоновского взаимодействия электронов и дырок. Однако при этом остаются механизмы, позволяющие перевести, например, в электроны

все носители зарядов в каждом слое графена и тем самым добиться спаривания электронов, описываемого обычной теорией БКШ (Бардин - Купер – Шриффер). В пределе сильной связи температура перехода в сверхпроводящее состояние рассматриваемых систем может достигать комнатных температур.

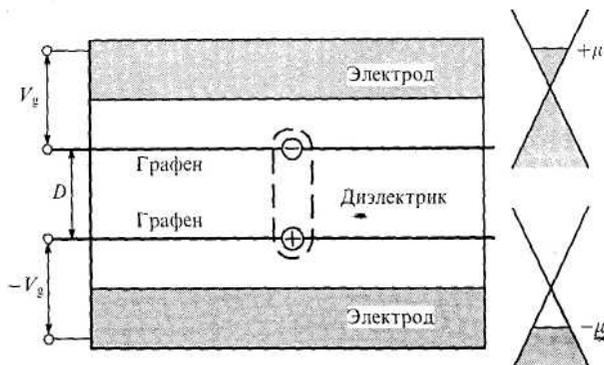


Рис. 1.5. Схематическое изображение системы для осуществления спаривания пространственно разделенных электронов и дырок в бислое графена. В правой части рисунка показаны положения химического потенциала в двух слоях графена, устанавливаемые затворными напряжениями U_g и $-U_g$.

1.2 Методы получения графенов

Развитие работ по исследованию фундаментальных характеристик и возможностей прикладного использования графенов затруднено в связи с трудностями получения этих объектов и манипуляций с ними. В связи с этим усилия исследователей многих стран направлены на поиск методов синтеза графенов в макроскопических количествах. Необходимо разработать достаточно надежные и технологичные методы получения графенов заданной структуры в макроскопических количествах.

Механическое расслоение

В 2004 году, группа исследователей из Манчестера и Черногловки использовала удивительно простой и даже несколько наивный подход для получения графена, сделавший графен самым перспективным объектом современной физики твердого тела [2]. Единичная плоскость (монослойной толщины) была выделена из трехмерного кристалла графита с помощью техники, называемой микромеханическим расслоением. Брался графит и механически, путем трения наносился на полированную поверхность пластины кремния, предварительно окисленного слоем SiO_2 до толщины 300 нм. В результате трения о поверхность остается множество графитовых чешуек различной толщины, состоящих из одной или множества гексагональных слоев графита. Облегчает работу тот факт, что чешуйки графита с атомарной толщиной можно увидеть с помощью обычного оптического микроскопа, ибо размеры их достигают порядка 100 мкм. Графит обладает ярко выраженными слоистыми свойствами и может рассматриваться как совокупность двумерных графеновых кристаллов, слабо связанных между собой. Более того, тем же способом были получены двумерные кристаллы других материалов, таких как нитрид бора, некоторые дихалькогениды и высокотемпературный сверхпроводник $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Фактически, появился новый класс материалов – двумерные кристаллы, стабильные в свободном состоянии.

Однако на этом работа по обнаружению графена не заканчивается. В большинстве случаев на поверхности оказываются плоские кусочки графита, содержащие два и более слоев гексагональных сеток графита. Большой удачей является тот случай, когда с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) можно найти графен - однослойную гексагональную сетку, состоящую из одного слоя атомов углерода. Тем не менее, этот метод явился основным источником для получения графенов и последующего исследования его фундаментальных свойств

(электропроводности, эффекта Холла, дираковской скорости движения частиц электрон-дырка).

Однослойные листочки графена можно получить при механическом воздействии на высокоориентированный пиролитический графит. Сначала тонкие слои графита помещают между липкими лентами и отщепляют раз за разом тонкие слои графита, пока не будет получен достаточно тонкий слой (среди многих пленок могут попадаться и однослойные, которые и представляют интерес). После отшелушивания скотч с тонкими пленками графита и графена прижимают к подложке окисленного кремния. При этом трудно получить пленку определенного размера и формы в фиксированных частях подложки (продольные размеры пленок составляют обычно около 10 мкм). Найденные с помощью оптического микроскопа пленки подготавливают для изучения свойств. С помощью АСМ определяют реальную толщину пленки графита. Она может варьироваться в пределах ~ 1 нм для графена. Используя электронную литографию и реактивное плазменное травление, задают форму пленки для электрофизических измерений (холловский мост для магнитотранспортных измерений).

Удивительно, но этот сравнительно простой способ позволил получать достаточно большие (размером до 100 мкм) кристаллиты и немедленно инициировал огромную экспериментальную активность. Более того, качество получаемого материала оказалось настолько высоким, что позволило реализовать баллистический транспорт и наблюдать квантовый эффект Холла. Однако, хотя предложенная техника позволяет получать наиболее качественный на сегодня графен в лабораторных условиях, для промышленного применения требуются более производительные технологии его получения.

На пути получения структуры графенов стоят значительные технологические трудности, на которых мы остановимся ниже.

Химические методы

Среди наиболее распространенных методов получения графенов следует в первую очередь упомянуть химический подход, включающий в себя окисление графита, его последующую эксфолиацию (отделение слоев друг от друга) и химическое восстановление полученных слоев до графенов с помощью, например, гидразина.

Рассмотрим химические методы приготовления графенов. Сначала микрокристаллы графита подвергаются действию смеси серной и соляной кислот. Графит окисляется, и на краях образца появляются карбоксильные группы графена. Их превращают в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем под воздействием октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана они переходят в графеновые слои толщиной 0,54 нм. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита [5]. Возможен химический метод получения графена, встроенного в полимерную матрицу.

Удалось разработать процедуру выделения графенов с помощью органического растворителя (рис. 1.6) [6]. В качестве такого растворителя использовался N – метилпирролидон (НМП), куда вводился порошок мелкодисперсного графита. Наряду с этим, в качестве растворителя использовались также N, N -диметилацетамид (ДМА), g - бутиролактон (ГБЛ) и 1,3 - диметил - 2 - имидазолидинон (ДМЕУ).

Суспензия, полученная в результате ультразвуковой обработки образующегося раствора, представляла собой однородную жидкость серого цвета с примесью некоторого количества макроскопических частиц, которые легко удалялись в результате центрифугирования. Взаимодействие указанных выше растворителей с частицами графита приводит к их полному либо частичному расслоению с образованием плоских либо изогнутых графеновых монослоев, а также двухслойных и многослой-

ных графеновых структур. Все эти структуры наблюдаются с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЕМ). При этом доля однослойных графеновых структур в исследованных образцах оценивается значением 28 %. Это соответствует массовой концентрации таких структур на уровне 12 % и, с учетом вклада отфильтрованных макроскопических частиц, массовому выходу графенов на уровне 1 %. При многократном использовании суспензии для получения графенов их выход может составить величину порядка 10 %. Очевидно, развитие данного метода перспективно для получения графена в макроскопических количествах.

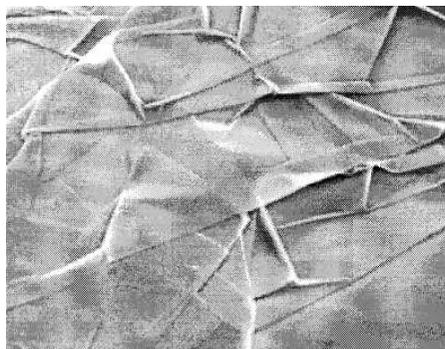


Рис. 1.6. Поверхность графеновой пленки.

Если кристалл пиролитического графита и подложку поместить между электродами, то можно добиться того, что кусочки графита с поверхности, среди которых могут оказаться пленки атомарной толщины, под действием электрического поля могут перемещаться на подложку окисленного кремния. Для предотвращения пробоя между электродами прикладывали напряжение от 1 до 13 кВ и помещали тонкую пластину слюды.

Сублимация кремния с поверхности подложек SiC

Достоинством метода термодеструкции карбида кремния является низкая себестоимость и возможность получения однородных нанougлеродных пленок большой площади на основе как проводящих, так и полуизолирующих подложек. О возможности получения углеродных пленок на поверхности SiC при его термическом разложении известно достаточно давно. Эта возможность связана с большей величиной давления паров кремния по сравнению с углеродом. Поэтому при нагреве кремний улетучивается, что вызывает обогащение поверхности SiC углеродом. Длительный нагрев карбида кремния при температуре > 1200 °C приводит к формированию на его поверхности пленки углерода, то есть к так называемой «графитизации» SiC. Таким образом, задача формирования графена на поверхности SiC сводится к нахождению технологических параметров процесса термодеструкции, при которых толщина пленки углерода составляет несколько атомных слоев.

Достаточных успехов достигла техника получения графена путем сублимации кремния с поверхности подложек SiC. Графены можно вырастить на подложках карбида кремния SiC (0001) [7]. Графеновая пленка формируется при термическом разложении поверхности подложки SiC. Этот метод получения графена гораздо ближе к промышленному производству, причем качество выращенной пленки зависит от того, какая поверхность у кристалла SiC: C - или Si - стабилизированная поверхность. В первом случае качество пленок выше. Установлено, что несмотря на то, что толщина слоя графита составляет больше одного монослоя, в проводимости участвует только один слой в непосредственной близости от подложки, поскольку на границе SiC - C вследствие разности работ выхода атомов Si и C из SiC образуется нескомпенсированный заряд. Свойства такой пленки оказались эквивалентны свойствам графена.

Задачей работ [8, 9], было исследование возможности применения технологии сублимационной эпитаксии SiC в ваку-

уме для получения наноуглеродных пленок на поверхности карбида кремния.

Метод сублимационной эпитаксии длительное время используется для получения эпитаксиальных слоев карбида кремния с заданными параметрами. Данная технология основана на испарении вещества источника, находящегося в более горячем месте реактора, и осаждении на монокристаллическую подложку, находящуюся в более холодном месте. Процесс эпитаксии происходит при температурах ~ 1900 °С. В качестве источника используется спек поликристаллического SiC и кремния. Процесс эпитаксии обычно состоит из двух стадий.

1) Полирующее сублимационное травление. При данном режиме источник находится в реакторе при меньшей температуре, чем подложка, что приводит к частичному испарению подложки и формированию на ней вицинальной поверхности.

2) Собственно эпитаксия. При этом режиме градиент температуры в реакторе меняется на обратный, и испаряющиеся из источника атомы осаждаются на поверхности подложки, формируя монокристаллический эпитаксиальный слой.

Известно, что для получения эпитаксиального слоя с высоким структурным совершенством желательно, чтобы подложка имела вицинальную поверхность, то есть представляла собой атомарно - гладкие террасы, ступени с высотой, равной постоянной решетки данного материала. Поверхность коммерчески выпускаемых подложек SiC имеет довольно грубый рельеф с наличием шероховатостей и нанопарапин с перепадом высот в диапазоне 5 – 15 нм, что является следствием полировки подложек алмазными пастами.

Для улучшения структуры поверхности используются различные методы травления. При формировании графеновых пленок также использовались либо предварительной отжиг подложки в парах кремния, либо травление в водороде. Как отмечалось выше, в случае сублимационной эпитаксии для предварительной обработки поверхности подложки применяется полирующее сублимационное травление.

Предлагается также метод эпитаксиального наращивания графенового монослоя на поверхности монокристалла SiC. Этот метод основан на сублимационной эпитаксии кристаллов SiC в вакууме 10^{-6} Торр. Формирование графена осуществляется на поверхности 6HSiC при температуре 1300 - 1400 °С. На поверхности SiC формируются мультиграфеновые поликристаллические пленки толщиной 2 - 3 монослоя с размером одного монокристаллического зерна порядка 15 - 50 нм. Недостатком данного метода являются трудности контроля толщины и размеров графеновых слоев.

Графены на поверхности металлов

Можно получать монослои графита на поверхностях различных металлов (например, Ir [10]) при экспозиции нагретой поверхности в парах углеводородов. Целью работы являлась визуализация атомной структуры двумерной графитовой пленки на поверхности металла (иридия) и изучении ее структурных и механических свойств. Выбор иридия в качестве подложки определялся тем, что углерод в иридии не растворяется вплоть до 2100 К и можно было ожидать получение резкого интерфейса углерод - иридий. Исследовались графитовые пленки, непосредственно выращенные на поверхности (111) иридия, а также пленки с последующей интеркаляцией под них атомов цезия. Интеркаляция цезия применялась в целях ослабления взаимодействия между пленкой графита и поверхностью иридия. Эксперименты проводились в сверхвысоком вакууме с помощью прямого метода наблюдения атомной структуры поверхности – метода сканирующей туннельной микроскопии (СТМ).

Двумерные графитовые пленки выращивались в сверхвысоковакуумной камере ($\sim 10^{-8}$ Па) Оже - спектрометра. В качестве подложек использовались поликристаллические иридиевые ленты размером 0,02 x 1 x 40 мм. Их очистка осуществлялась многочасовым, последовательным прогревом при $T =$

2200 К в кислороде ($\sim 10^{-5}$ Па) и в сверхвысоком вакууме ($\sim 10^{-8}$ Па) прямым пропусканием переменного тока, после чего в Оже - спектре поверхности регистрировались только пики иридия. Поверхность была однородной по работе выхода (5,75 эВ), что соответствует грани (111) иридия.

Монослойная пленка графита формировалась при термическом разложении молекул бензола C_6H_6 ($\sim 10^{-5}$ Па) на поверхности ленты, нагретой до температуры 1600 К. При этой температуре достигающие поверхности молекулы бензола распадаются на атомы, водород десорбируется, а атомы углерода мигрируют вдоль поверхности и объединяются в растущие графитовые островки, постепенно закрывающие поверхность ленты. Получение на поверхности графитовой пленки именно монослойной толщины определяется тем обстоятельством, что на поверхности графита диссоциация молекул бензола происходить не может. В результате после формирования на поверхности монослойного графитового покрытия дальнейшее поступление углерода на поверхность автоматически прекращается. Получение монослойной пленки графита подтверждается данными Оже - спектроскопии. Величина работы выхода для поверхности приготовленных образцов составляла 4,45 эВ, что совпадает с работой выхода для базисной плоскости (0001) графита.

После того как на поверхности иридия была сформирована пленка графита, ее топография и атомная структура регистрировались с помощью СТМ. Токовое изображение поверхности графитовой пленки до интеркаляции под нее атомов цезия приведено на рис. 1.7, где более светлому тону изображения отвечает большая величина тока. На изображении хорошо видны атомные ряды, аналогичные атомным рядам на поверхности пиролитического графита.

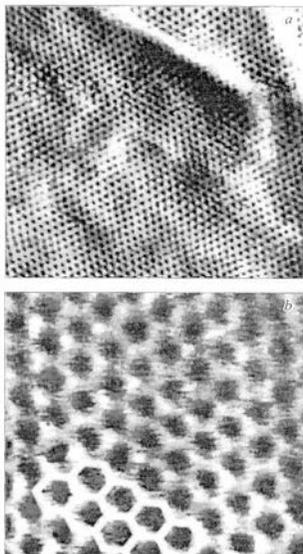


Рис. 1.7. СТМ – изображение атомной структуры монослойной графитовой пленки после интеркаляции под пленку атомов цезия, а – поле 10 x 10 нм, b – поле 2,3 x 2,3 нм. Отчетливо видна ячеистая планарная решетка графитового слоя (несколько ячеек выделено), в узлах которой находятся атомы углерода.

В работе [11] исследовались углеродные слои, полученные осаждением на поверхность Ni из газовой смеси метана и водорода, активированной разрядом постоянного тока. Исследовавшиеся образцы получены в условиях, обеспечивающих формирование графитоподобного материала, которые реализуются при выборе значений концентрации метана в диапазоне 4 – 8 %, температуры подложки около 1000 °С, давлении газовой смеси около 10 кПа и плотности тока разряда на уровне 0,5 А / см². Время осаждения составляло десятки минут. В качестве подложки использовались пластинки из поликристалли-

ческого никеля. Разработан эффективный метод нанесения графеновой пленки на слой никеля толщиной менее 300 нм, покрывающий SiO₂ / Si подложку. Слой никеля наносили на подложку с помощью испарителя на основе электронного пучка и прогревали в кварцевой трубке в атмосфере аргона при 1000 °С. Графеновую пленку выращивали в течение 7 мин в потоке CH₄ : H₂ : Ar (550 : 65 : 200 см³ / мин в пересчете на стандартные условия), после чего быстро охлаждали до 25 °С в атмосфере аргона.

Было обнаружено, что скорость охлаждения пленки является критическим параметром, подавляющим образование многослойных графенов и определяющим возможность эффективного отделения слоев от подложки при последующих операциях. На изображении графеновой пленки, полученном с помощью сканирующего электронного микроскопа, различимы графены, содержащие различное число слоев. После переноса с никелевой подложки на кремниевую, покрытую слоем SiO₂ толщиной 300 нм, были получены изображения в конфокальном микроскопе. Эти изображения содержат как однослойные, так и многослойные (с числом слоев до 10) графены. В некоторых случаях графены имеют волнистую структуру. Спектр пропускания пленки, перенесенной на кварцевую подложку, измеряли в УФ и видимой областях. Прозрачность пленки, выращенной на никеле в течение 7 мин, составила в видимой области спектра около 80 %.

Одним из многообещающих методов является также формирование монослойного графенового покрытия путем крекинга углеродсодержащих газов на поверхности монокристаллов переходных металлов. В [12] разработан способ синтеза графенового монослоя на нагретой поверхности Ni (111) путем крекинга пропилена C₃H₆. Реакция заканчивается тогда, когда нагретая поверхность Ni (111) полностью покрывается монослоем атомов углерода, что является достоинством данного метода.

Однако показано, что монокристаллическая подложка из атомов никеля и электронная структура синтезированного таким образом графитового монослоя подобна структуре монокристаллического графита, но энергетически сдвинута в сторону больших энергий связи на 1 - 1,5 эВ вследствие взаимодействия p – и p^* - состояний графита с d – состояниями Ni [13, 14]. Таким образом, на поверхности Ni (111) формируется не графен, а другая электронная структура с большей энергией связи. Чтобы нейтрализовать влияние d – состояний Ni была выполнена работа, в которой показано, что напыленный на графитовую поверхность слой Au (0,4 нм) интеркалирует в пространство между графитовым монослоем и Ni (111) подложкой и тем самым блокирует усиление связей между p - электронами графита и d - электронами никеля.

Таким образом, показано, что интеркаляция атомов Au под монослой графита на поверхности Ni (111) приводит к формированию наилучшего по свойствам изолированного графенового монослоя. Такая система характеризуется наименьшей энергией связи p – состояний. Дисперсионные зависимости p – состояний для такой системы приближаются к уровню Ферми в области точки К зоны Бриллюэна и имеют линейный характер. Для формирования графенового монослоя с необходимыми физическими свойствами наносят один - два монослоя атомов Au на поверхность системы монографит - Ni (111) и затем проводят изотермическую выдержку при 350 – 450 °С. Таким образом, разработан новый довольно сложный метод получения графенов, на подложке Ni, облегчающий практическое использование.

Синтез графенов путем выращивания при высокой температуре и давлении

В работе [15] осуществлен синтез графенов путем выращивания при высокой температуре и давлении, для получения пленок большой площади. Новый способ синтеза графенов ис-

пользует высокотемпературный рост при высоком давлении (ВТВД). Образцы были синтезированы в камере в виде сферы, в которой обычно выращиваются алмазы. Чтобы получить легко расщепляемые графеновые слои обычный графит помещали сверху на расплав, который находился на подложке стабилизированной окиси циркония вместе с CsCl. Для упорядоченного роста монокристаллического материала используется металлический катализатор в виде жидкого расплава Fe – Ni с расположенными на поверхности расплава малыми пластинками алмазных кристаллов.

В процессе роста источник графитового материала полностью растворяется в расплаве и вновь вырастает на подложке в виде единичных кристаллов или на алмазной затравке. Для роста используются критические параметры. Давление на уровне 5 – 6 ГПа и температура $T = 1300 - 1700$ °C. Рост графенов составляет 4 мг/час на первоначальной стадии, увеличивается до 40 мг/час, а затем около 20 мг/час на конечной стадии. Такой режим обеспечивает приблизительно постоянную скорость осаждения на единицу площади (мм / час).

Результирующий материал отделялся от камеры роста, имел цилиндрическую форму диаметром 1 см и такой же высоты. Почти большинство цилиндрического материала графитной природы. Дно состоит из рекристаллизованных графенов.

Синтез графенов с определенным числом слоев

Синтез высококачественных графенов с предварительно определенным числом слоев осуществляли в работе [16].

Возможность масштабирования графеновых устройств (приборов) в нанометровом диапазоне делает их в будущем кандидатами в электронных устройствах с баллистическим транспортом при комнатной температуре в комбинации с химической и механической стабильностью. Кроме того, графены так же показывают большие возможности для потенциальных приложений во многих технологических областях, таких как

сенсоры, композиты, суперконденсаторы, проводящие пленки, солнечные элементы, среда для хранения газов. Однако, свойства графенов сильно зависят от структуры, например, от вариации числа слоев в графеновых листках, которая может приводить к изменению электронной структуры. Очень важно иметь технологию производства графенов с селективным отобраным числом слоев в больших количествах для фундаментальных исследований и практических приложений.

Процесс окисления графенов или термического расширения окиси графита (ОГ) заключается в том, что в течение окисления вводятся кислородосодержащие функциональные группы, такие как гидроксилы.

Приготовление графенов включает три ключевые стадии: 1) окисление начальной стадии графита путем синтеза ОГ; 2) термическое расширение (расслаивание как предварительное приготовление ОГ, чтобы получить термически расширенную окись графита (ТРОГ)); 3) уменьшение и дисперсия результирующего ТРОГ при производстве графенов.

Большое внимание уделяется сравнению всех экспериментальных процедур синтеза окиси графита, расширенной окиси графита и графенов на четырех начальных стадиях графитизации при одних и тех же условиях.

Синтез окиси графита (ОГ).

Для окисления различных начальных количеств графита для синтеза ОГ использовали метод Хаммера. Сначала 2 г графита, 1 г азотно - кислого натрия (NaNO_3), 46 мл серной кислоты смешивались и тщательно перемешивались при 0°C в течение 15 мин в реакторе объемом 500 мл погруженном в водно-гликольную ванну. Затем 6 г марганцевокислого калия (KMnO_4) добавляется постепенно в раствор и охлаждается в течение 15 мин. После этого полученная суспензия перемешивается непрерывно в течение 1 часа и 92 мл воды добавляется в суспензию в течение 10 мин. Затем в суспензию добавляется

280 мл подогретой воды и 10 мл H_2O_2 (30 %), чтобы уменьшить число ионов марганца в марганцевокислом кали. Наконец, полученная суспензия фильтруется, промывается водой и затем помещается в вакуум при $T = 60^\circ\text{C}$ в течение 24 часов, чтобы получить графитную окись.

Термическое расширение (расслоение) графитной окиси.

После приготовления ОГ осуществляется тепловое расширение синтезированного ТРОГ путем быстрого нагрева. Нагревание осуществляется в кварцевой лодочке, которая помещается в кварцевой трубке с внутренним диаметром 22 мм и длиной 1,5 м. Кварцевая труба нагревается до 1050°C в среде аргона, текущего со скоростью 100 мл / мин. Лодочка с образцом быстро в течение 30 с перемещается в центральную нагретую зону кварцевой трубки.

Уменьшение и диспергирование ТРОГ.

Уменьшение ОГ производилось в потоке H_2 в течение 2 ч при 450°C при скорости течения водорода 100 мл / мин и аргона 100 мл / мин. Затем для уменьшения ОГ графены отмывались в течение 1 часа в растворе метилпиролидона с предварительной обработкой ультразвуком в течение 2 ч при 40°C . В конечном счете использовалось центрифугирование, чтобы отделить толстые пластины от тонких.

Подвешенный графен

Подвешенный графен – графен, который не касается подложки, свободновисящая пленка, которая удерживается только частично благодаря подложке или контактам. Существует несколько способов сделать подвешенный графен.

В первом методе, в подложке кремния покрытой слоем диэлектрика SiO_2 перед нанесением графена протравливались канавки шириной около 1 мкм. После осаждения графена с липкой ленты на эту подложку, необходимо найти удачно осажденный графен на область с канавкой. Графен держался благодаря хорошей адгезии в местах контакта с диэлектриком по

обе стороны от канавки. Затем изучались механические свойства графена и измерялись распределения напряжений в подвешенной пленке. Для оптических измерений или для электронного просвечивающего микроскопа получают графен в свободном состоянии. Не соединенный с подложкой он принимает волнистую форму с высотой неоднородностей около 1 нм.

Еще один способ получить подвешенный графен, это вытравить диэлектрик под одноатомной пленкой. Из - за того, что основной вклад в рассеяние носителей в графене вносят заряженные примеси в диэлектрике исследователи стали искать способ избавиться от этого механизма рассеяния или свести его к минимуму. Избавление от подложки и отжиг привел к существенному повышению подвижности носителей в графене (около $200000 \text{ см}^2 / \text{В} \cdot \text{с}$). В таких пленках доминирующий механизм меняется и основной вклад в рассеяние вносят фононы или границы образца. В последнем случае можно говорить о баллистическом транспорте носителей заряда.

Полиграфены

Выше мы рассмотрели методы получения однослойных углеродных структур, имеющих гексагональную кристаллическую решетку, которые названы графенами. Возникает вопрос: что произойдет с графенами, если их наложить друг на друга. Двойной лист уже не обладает свойствами графена. Многослойный сэндвич, состоящий из атомов углерода, образующих кристаллическую гексагональную сетку можно назвать полиграфеном. Большое число полиграфенов можно получить, если разрабатывать методы расслоения графита, не нарушающие кристаллическую решетку. Основная цель, которая при этом преследуется – это получение графитов, имеющих наибольшую поверхность и возможность создать нанопоры при компактировании макроскопических количеств материала. Один из таких методов описан в [17].

Окисленный графит получали расслоением поликристаллического графита (15 мкм) в концентрированных азотной и серной кислот с добавлением хлористого калия и выдержкой при комнатной температуре в течение 5 дней. Термическое расслоение оксида графита осуществлялось в длинной кварцевой трубе, прогреваемой до 650 °С в атмосфере гелия. В результате получены слои полиграфена толщиной 6 нм с удельной поверхностной площадью 255 м²/г со средним размером пор 3 нм, если размер графитовых зерен не превышал 4 – 7 нм. Таким образом, был получен полиграфеновый материал, который может использовать в качестве электродов для создания суперконденсаторов. К сожалению, используемый метод имеет очень малую производительность порядка мг в час.

Существует эффективный метод получения полиграфенов, основанный на низкотемпературном расслоении графита соединениями внедрения [8]. Предлагаемый метод обеспечивает получение химически чистых полиграфеновых плоских структур. Известно, что натрий растворяется в жидком аммиаке. Установлено, что такой раствор держит сольватированный электрон и аммиакаты натрия – (NH₃)_n + Na⁺ (NH₃)_n. Обнаружено, что при выдержке поликристаллического графита в растворе натрия в жидком аммиаке при температуре - 30 °С происходит интенсивное поглощение аммиаката натрия графитом, которое сопровождается значительным эффектом и многократным увеличением объема исходного графита. При этой реакции комплекс аммиаката натрия и сольватированные электроны внедряются в межслоевое пространство графита, образуя соединения внедрения путем интеркаляции в графит. Комплекс графита с аммиаком и натрием энергично взаимодействует с водой. В результате реакции образуется большое количество газообразных продуктов – паров воды и аммиака, а также водорода



Вследствие выделения газов, объем реагирующих веществ в межслоевом пространстве графита увеличивается в тысячу раз. Давление газов, выделяющихся при реакции, расщепляет структуру графита на отдельные слои – в пределе графеновые листы. Реакция заканчивается после многократной промывки с образованием устойчивой водной суспензии, содержащей графеновые полиструктуры.

Графаны

Монослой из атомов углерода, на который можно адсорбировать атомы водорода получил название графан. Одно из направлений практического использования – это водородная энергетика, где графан можно использовать в качестве «сосуда» для хранения водорода (рис. 1.8).

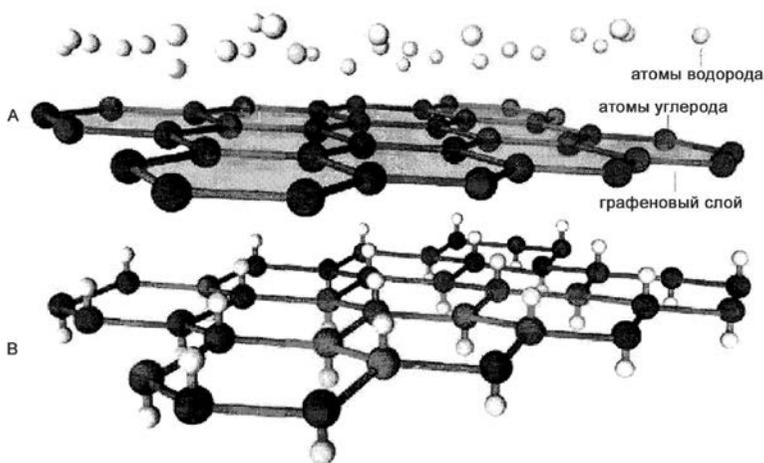


Рис. 1.8. «Наводороженный» графен назвали графаном. Показана одна из двух возможных модификаций, в которой атомы водорода присоединены к атомам углерода поочередно то сверху, то снизу через один.

Подсчеты показывают, что содержание водорода в графене может достигать 7,7 масс. %. Другое направление – когда гидрирование графена позволяет изменить параметры запрещенной зоны, превращая графен в настоящий полупроводник. При изучении процесса формирования и структуры водородных кластерных образований было установлено, что процесс гидрирования полностью обратим в ходе термического отжига.

Для адсорбции атомов водорода использовался графен, расположенный на поверхности SiO₂, на который направлялся поток атомов водорода с параметрами $F = 10^{12} - 10^{13}$ ат / см²·с при $T = 1600$ К в течение 5 с. Увеличение числа атомов водорода на поверхности графена (в течение 90 с) приводит к формированию значительных кластерных образований.

При изучении структуры с помощью СТМ установлено, что адсорбированный водород (рис. 1.9) соответствует светлым участкам и кластерным образованиям. Среди них можно выделить орто- и пара-димеры, а также ряд вытянутых димерных структур и мономеров. Адсорбированный водород также идентифицировали путем моделирования СТМ изображений водорода на графене в рамках теории функционала плотности (ТФП). Как показали расчеты, в рамках ТФП орто- и пара-димеры оказались энергетически более стабильными и, следовательно, более устойчивыми.

На рис. 1.9 показана поверхность графена после многократного повторения циклов осаждения и отжига [19]. Заметного разрушения графеного листа не наблюдалось.

Метод численного моделирования процессов сорбции и десорбции атомов водорода на поверхности графена осуществлен в [20]. Исходный образец моделировался 54-атомным фрагментом гексагонального углеродного монослоя, который пассивировался атомами водорода с целью насытить болтающиеся связи у *sp* - гибридизированных атомов углерода и уменьшить поверхностную энергию.

Фрагмент графана формируется в том случае, когда к каждому атому углерода присоединяется по атому водорода

попеременно с одной или другой стороны от плоскости исходного монослоя. В результате получен кластер $C_{54}H_{72}$, изображенный на рис. 1.10 и моделирующий графан. Все атомы углерода в графене находятся в sp^3 – гибридизации. Была рассчитана энергия десорбции атомов водорода и ее температурная зависимость.

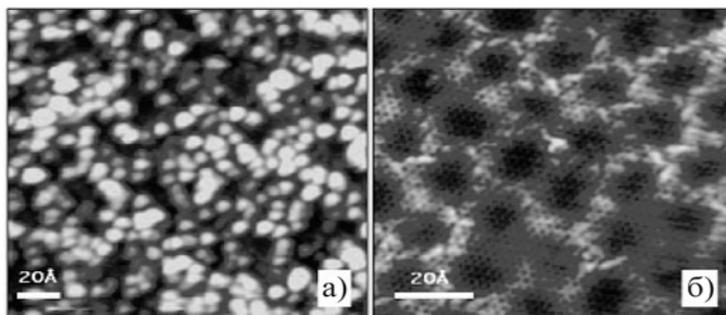


Рис. 1.9. а - СТМ изображение поверхности графена после длительного воздействия источника водорода (90 с). Яркие светящиеся участки соответствуют водородным кластерным образованиям, б - Область графена, восстановленная после отжига при $800^{\circ}C$.

Результаты численного моделирования показали, что графан не может быть использован в качестве хранилища атомов водорода, по крайней мере, для кластера $C_{54}H_{72}$, так как при образовании кластера образуется очень сильные связи достигающие значений 2,5- 2,7 эВ, которые с одной стороны обеспечивают прочные ковалентные связи С - Н и высокую термическую устойчивость водорода, а с другой стороны резко замедляют десорбцию водорода при низких и умеренных температурах. Возникает вопрос за счет чего в графанах можно стимулировать процесс десорбции водорода при комнатных температурах? Согласно [21] имеет место взаимодействие атома водорода (H) с графеном. Подсчитанные результаты на основе теории функци-

онала плотности (ТФП) показывают, что важную роль играет реконструкция атомов углерода в процессе адсорбции водорода на графене. Поскольку установленный порядок атомов углерода является достаточно жестким, эндотермическая теплота адсорбции водорода равна 0,2 эВ, а энергия активационного барьера для адсорбции H составляет 0,3 эВ, что обусловлено сильной сеткой связей в гексагональной решетке углерода. С другой стороны атомы углерода релаксируют под действием атомов H на 0,33 нм и sp^3 - структура формируется между атомами водорода и углерода в графене. Для построения стабильного водородно-углеродного взаимодействия и экзотермической адсорбции водорода на графене необходима энергия порядка 0,67 эВ. В работе [21] показано также, что энергия эффективного расположения атома водорода на графене не превышает 0,18 эВ, то есть атомы водорода могут десорбироваться при вполне умеренной температуре.

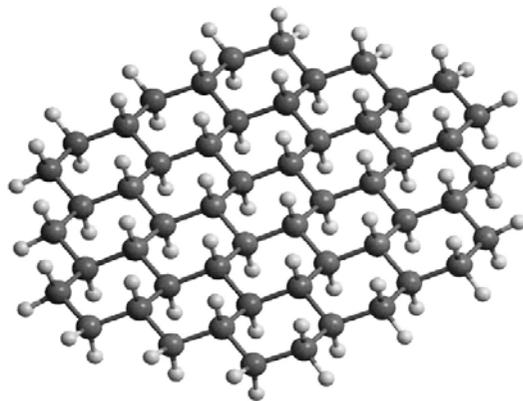


Рис. 1.10. Кластер $C_{54}H_{72}$ – фрагмент графана. Большие и маленькие шарики – атомы углерода и водорода соответственно [20].

Авторы настоящего обзора полагают, что процесс десорбции водорода можно стимулировать адсорбцией атомов

или молекул, понижающих энергию связи водорода с графеном.

1.3 Применение графенов

Фототермоэлектрический эффект на границе раздела в графеновых переходах

Устройства, в которых собираемые фононы превращаются в электрический ток, также как фотодетекторы и фотовольтаические устройства, являются основой оптоэлектроники. Для полупроводниковых фотоэлектронных устройств фототок (ФТ) обусловлен разделением электрон-дырочных пар путём приложения электрического поля как показано на рисунке 1.11 (а).

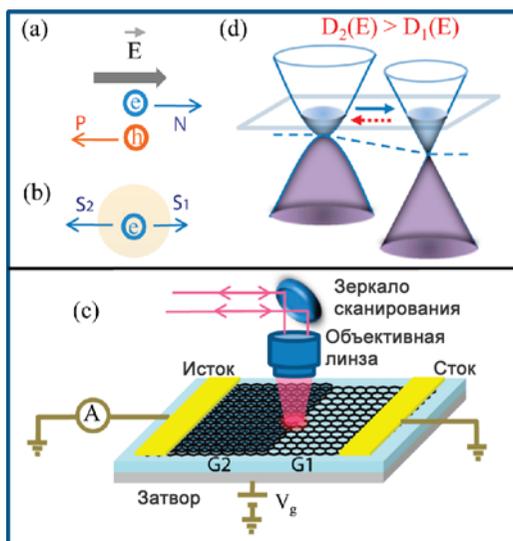


Рис. 1.11. (а) Построение картины в электрическом поле при генерации ФТ при PN переходе.

Направление поля E определяется вдоль направления движения электронов. (b) Горячие заряды, диффундирующие на материальной межфазной границе с различными S_1 и S_2 . (c) Схематический экспериментальный вид и геометрия прибора. (d) Представление уровней Ферми бислоёв (слева) и однослойного графена (справа) $D(E)$ – плотность состояний. Серые и темные пунктирные линии представляют электроны, текущие в направлении электрического поля и термоэлектрического эффекта, соответственно.

Известно, что если температурный градиент генерирует свет на межфазной границе между двумя материалами, которые имеют различную термоэлектрическую энергию S , то имеется ФТ, возникающий за счёт фототермоэлектрического эффекта (ФТЭ) как показано на рисунке 1.11 (в).

Графен является интересным потенциальным оптоэлектронным материалом с необычными электронными, оптическими и термическими свойствами. Одной из прикладных областей, вызывающих интерес, являются оптоэлектронные устройства на базе графенов. В отличие от обычных полупроводников проводящая и валентная зоны, каждая из них имеет дираковские точки, где графены не имеют щели, разделяющей валентную и зону проводимости. Возникает вопрос: какой механизм доминирует в генерации ФТ в оптоэлектронных устройствах. Имеется несколько исследований, проведённых при комнатной температуре, в которых изучался оптоэлектронный отклик при переходе, формируемом путём единичного слоя графена и металлических контактов.

Генерируемый ФТ базируется на основе действия электрического поля. Однако, недавние транспортные измерения продемонстрировали термоэлектрический эффект в графеновых транзисторных устройствах, в которых считается, что ФТЭ может играть важную роль в генерации ФТ в графеновых приборах. Ниже дано объяснение физического механизма, приводящего к увеличению оптоэлектронного отклика в графеновых гетероструктурах: графен с нулевой запрещённой зоной / двойной слой графена.

Графеновый межфазный переход формируется в виде однослойного-двухслойного графена (Γ_1/Γ_2) как показано на рисунке 1.11 (с), каждый из которых будет давать противоположный знак ФТ, зависящий от доминирования одного из механизмов. Таким образом, необычные свойства определяются появлением нового механизма ФТ. Однослойный графен обладает линейным энергетическим дисперсионным отношением, тогда как для бислоёв имеется квадратичное дисперсионное отношение. Плотность состояний единичных слоёв ($D_1(E) \propto E$) меньше, чем бислоя ($D_2(E) \propto$ конечная константа), где уровень Ферми E_f проходит мимо дираковской точки. Таким образом, плотность зарядов $|E_f|$ однослойного графена больше, чем бислойного и, таким образом, появляется различие электрического потенциала.

Рассмотрение уровней Ферми однослойного и двухслойного графенов показывает, что дираковская точка одноатомного слоя значительно ниже, чем двухслойного графена, что показано на рисунке 1.11 (d). Согласно картине распределения электрического поля фотовозбуждённые электроны должны течь от бислойного графена в однослойный графен, как показано серой стрелкой, и в результате возникает положительный ФТ в экспериментальном устройстве.

Однако, если ФТЭ (фототермоэлектрический эффект) является механизмом генерирующим ФТ, величина генерируемого ФТ должна быть прямопропорциональна разнице S , где S – коэффициент Зеебека, который также измеряется как частная молярная энтропия. Поскольку энтропия пропорциональна плотности состояний $D(E)$ из второго закона термодинамики следует, что горячие носители диффундируют в материал с большей $D(E)$, чтобы максимизировать энтропию. Поскольку $D_2(E) > D_1(E)$ электроны должны течь от однослойной к двухслойной графеновой структуре, что приводит к отрицательному ФТ, показанному темным пунктиром. Путём идентификации знака ФТ экспериментально мы можем определить, какой механизм доминирует.

Графеновые приборы производятся механическим расслоением графита на поверхности Si/SiO₂ толщиной 90 нм. Од-

нослойные и двухслойные графены идентифицировались с помощью оптического контраста и Рамановской спектроскопии. напылённые электроды Au/Cr или Au/Ti использовались для фотолитографического создания масок и структур. Затем приборы помещались в вакуумный криостат с контролем температуры от 10 до 300 К. ФТ и коррелированная отражённая картина самопроизвольно получалась путём сканирования лазерного луча по устройству (прибору). Лазер работал на длине волны $\lambda = 635$ нм и точки от лазера имели размер около 1 мкм. Все картины ФТ, представленные в этой работе, получены при нулевом смещении напряжения. Были проведены измерения на восьми различных устройствах и получены сопоставимые результаты.

На рисунке 1.12 (а) показана картина ФТ устройства №1 с тем же самым цветом в масштабе при различных напряжениях затвора (U_g) и $T = 12$ К. Виден явно выраженный ФТ на границе раздела графен – металлический контакт (Г/М) и Г1/Г2. Путём изменения напряжения затвора U_g от самой малой величины U_d до самой большой величины U_d , где U_d соответствует точке Дирака как это показано на рисунке 1.12 (d), основные носители в графене изменяются от дырок до электронов при ФТ при Г1/Г2 и его знак изменяется от положительного (красный) к отрицательному (синий).

Положение лазерного сканирования показано светлой белой линией в отраженной картине. (с) ФТ относительно центральной межфазной границы (Г1/Г2) в зависимости от U_g . Вверху - справа (внизу - слева) в углу представление уровня Ферми между одиночным и двойным слоем при n и p допировании. (d) Общая проводимость, измеряемая в одиночном (синяя линия) и двойном (чёрная линия) графене в зависимости от U_g . (е) Расчётная разница термоэлектрических энергий Г1/Г2 в зависимости от U_g .

На рисунке 1.12 (с) показана зависимость напряжения затвора от ФТ при Г1/Г2, которые линейно проходят через пунктирную чёрную линию на рис. 1.12 (b). Амплитуда ФТ включает в себя вариации напряжения затвора. При дырочном допировании одной стороны ФТ амплитуда сначала возрастает, достигает максимума, а затем уменьшается, тогда как напряжение

затвора увеличивается. То же самое наблюдается с дырками при допировании электронами. Из приведенных экспериментов ясно, что ФСЭ преобладает в фототоке при Γ_1/Γ_2 больше, чем во встроенном электрическом поле. Наше заключение основано на основе того факта, что осуществляет преобладающая роль построенного электрического поля будет в результате положительного или отрицательного ФТ для электронов (дырок, полученных при допировании), которые явно являются противоположными при экспериментальных наблюдениях).

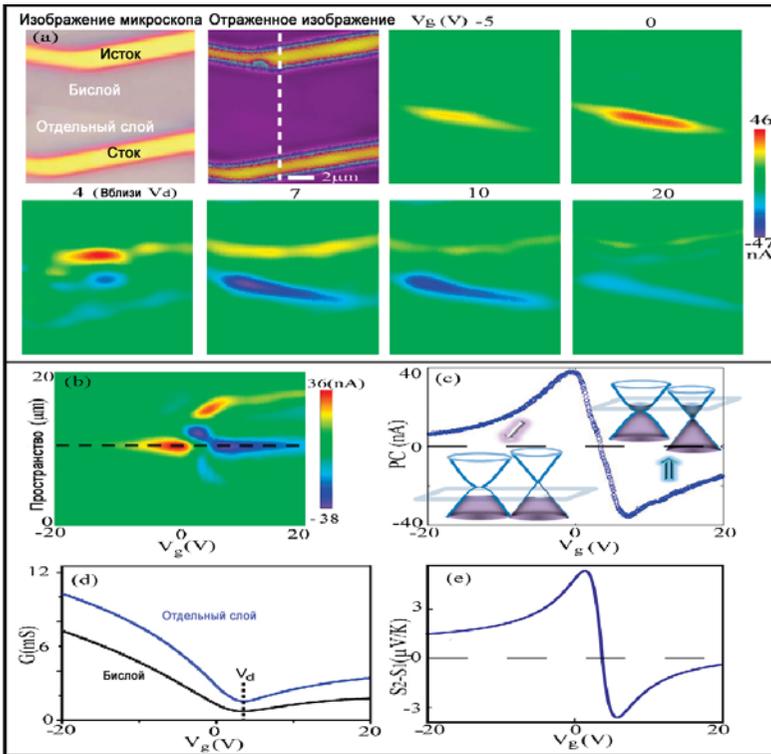


Рис.1.12. Данные, полученные при $T = 12$ К. (а) ФТ картины при различных напряжениях затвора U_g . (б) картина ФТ, линейным лазерным сканированием в зависимости от U_g .

Физическая картина ФТ генерации обусловлена термоэлектрическим эффектом (ТЭЭ) после возбуждения электронов в валентной и проводящей зонах. Они интенсивно релаксируют обратно на уровень Ферми за время приблизительно равное фемтосекундам путём фононной эмиссии и форме фермионного распределения. Поскольку $D_2(E)$ больше, чем $D_1(E)$, горячие свободные носители имеют тенденцию диффундировать от единичного слоя к двойному слою, что обусловлено температурным градиентом через Γ_1/Γ_2 слои, которые приводят к отрицательному (положительному) току при электронном/дырочном допировании графенов.

Чтобы сделать количественное сравнение между теорией и экспериментом генерация путём ФТЭ может быть представлена как ток I :

$$I = \frac{(S_2 - S_1)\Delta T}{R}, \quad (1.5)$$

где S – термоэлектрическая энергия, R – сопротивление, ΔT – разница температур. Из соотношения Мотта мы находим коэффициент Зеебека

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{1}{g} \frac{dg}{dE^{E=E_f}}, \quad (1.6)$$

где k_B – константа Больцмана, e – заряд электрона, T – температура, g – кондактанс, E_f – энергия Ферми.

Кондактанс пропорционален не для графена, где n – плотность зарядов и μ – подвижность электронов. Когда E_f – отделена от дираковской точки, $\mu \approx \text{const}$ и $S \sim D(E)$.

Подсчёт $S_2 - S_1$ в зависимости от U_g показан на рисунке 1.12. (е). В расчётах $\frac{1}{g}(dg/dE)$ член преобразуется в

$\left(\frac{1}{g}\right) \frac{dg}{dV_g} \frac{dV_g}{dE}$, где $(dg)/(dV_g)$ могут зависеть от измерений кондактанса.

Зависимость E_f от плотности зарядов n может быть установлена при использовании теории сильной связи. Для единичного однослойного графена $E_f = \hbar v_f (\pi n)^{\frac{1}{2}}$, где v_f - скорость Ферми.

$$\text{Для бислоя } E_f = \frac{1}{2} \sqrt{(2\hbar v_f)^2 \pi n + 2\gamma_1^2 - 2\gamma_1 \sqrt{(2\hbar v_f)^2 \pi n + \gamma_1^2}},$$

где γ_1 - межслойная прочность связи.

Подсчёты $S_2 - S_1$ количественно воспроизводят форму и знак экспериментальных данных, представленных на рисунке 1.12 (с). $S_2 - S_1$ обратный знак U_g , $U_g = 3,7$ В, который близко совпадает со знаком ФТ при 3,4 В.

Используя данные ФТ и ФСЭ и уравнения (1.5) и (1.6) была сделана оценка теплопроводности k , которая оказалась равной $5 \cdot 10^3$ Вт/мК для однослойного графена при комнатной температуре.

Таким образом, экспериментально показано, что на границе раздела графен / двойной лист графена вследствие различной плотности электронных состояний возникает термо-ЭДС, способствующая формированию потока фононов.

Композитные материалы на основе графенов

Графеновые листы – двумерные слои одноатомной толщины, sp^3 - связанных углеродных атомов - обладают необычными свойствами. Теплопроводность и механические свойства в плоскости графена достигают величин 3000 Вт/м·К и 1,06 ГПа, соответственно [22].

Прочность графенов сравнима с прочностью УНТ вследствие отсутствия дефектов. Недавние исследования показали,

что индивидуальные графеновые плоскости имеют необычные электронные транспортные свойства (квантовая и баллистическая проводимость). Одним из возможных направлений использования графеновых структур - создание композитных материалов. Производство таких композитов требует не только производства графенов в значительных масштабах, но и соответствия их с требованиями по гомогенности в различных матрицах. Рассмотрим одно из перспективных направлений создания графено-полимерных композитов, путем разработки более совершенных процессов расслоения графита и молекулярного уровня дисперсии матрицы, то есть химически модифицируемые графены с полимерами. Полистрирол-графеновые композиты в этом случае имеют порог перколяции при содержании 0,1 об. % при комнатной температуре по электрической проводимости, что значительно ниже, чем при использовании углеродных нанотрубок. При содержании 1 об. % графенов, эти композиты имеют проводимость $0,1 \text{ См}^{-1}$ (С - сименс), вполне приемлемую для многих технических приложений.

Слоистый материал, получаемый путем окисления графеновых плоских пластин (графены окислены в базовой плоскости) недавно привлек внимание как наполнитель в полимерных композитах [23, 24].

В противоположность обычному графиту графеновые листики окисленные в основной базовой плоскости путем образования гидроксидов и эпоксидных функциональных групп, локализованных на краях графенового листа [25, 26]. Присутствие этих функциональных групп делает графеновые листы сильно гидрофильными, что заставляет окисленный графит хорошо расслаиваться и диспергироваться в воде.

Предыдущие исследования показали, что средняя ультразвуковая обработка окислированных графитов в воде приводит к расслоению в виде стабильного водного раствора графеновых пленок, толщиной в 1 нм. Таким образом, такой путь производства очень тонких графенов через расслоение окислированного графита является основным путем производства (получения

стабильной суспензии квази двумерных графеновых пластин в большом количестве). К этому направлению проявлено внимание нескольких групп исследователей для создания композиции на основе полимеров, где в качестве наполнителей используются окисленные графены.

Недавно было показано, что расслоение оксидированного графита может быть альтернативой изменения поверхностных свойств графеновых оксидированных листов приготовленных путем обработки в органических изоцианистых растворителях.

Удельная поверхностная площадь окисленных графенов достигают значений 2600 м²/г. После обработки в изоцианистых растворителях активная поверхность увеличивается в 50 раз.

Проведенные методом численного моделирования расчеты композитной системы полистирол - графены показали, что проводимость такой системы можно выразить в виде закона

$$\sigma_c = \sigma_f \left[\frac{(\Phi - \Phi_c)}{(1 - \Phi_c)} \right]^t, \quad (1.7)$$

где σ_f – проводимость с наполнителем из графенов; Φ – объемная часть наполнителя; Φ_c – объемная часть наполнителя, при которой осуществляется порог перколяции; t - универсальная критическая экспонента.

Перколяционный переход в системе полистирол - графен осуществляется, когда концентрация наполнителя достигает значений 0,1 об. %. Полученный перколяционный переход в три раза ниже, чем для других двумерных наполнителей. Такой низкий порог перколяции обусловлен экстремально низким аспектным отношением графена (отношение диаметра диска и толщине равной 1000) при гомогенной дисперсии приводит к значению порога перколяции около 0,1 об. %.

Подобная дисперсия может быть получена на других стирольных полимерах, таких как акрил нитриловые

($\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CN}$) бутадиен-стирольные и стирол-бутадиеновые резины.

Удельная поверхность окисленных графеновых листочков достигает значений $2600 \text{ м}^2/\text{г}$. Если использовать обработку окисленных графенов в органических изоцианистых растворителях, то активная поверхность увеличивается в 50 раз.

Подобные дисперсии могут быть получены на других стирольных полимерах, таких как акрилонитриловые ($\text{CH}_2:\text{CH}:\text{CN}$) бутадиеновые – стирол и стирол - бутадиеновые резины. Перспективность работ в создании новых полимерных композитов не вызывает сомнений.

Графены как материал для электромеханических преобразователей

С тех пор как был открыт графен, не прекращались попытки использования его в практических целях. Как только стало известно о превосходных механических и электрических свойствах графена появились предложения об использовании графена в нанoeлектромеханических системах (НЭМС), которые вызывают большой интерес, как со стороны фундаментальной механики, так и со стороны инженеров, для создания приборов измеряющих силу, расположение объектов в пространстве, определения масс с большой чувствительностью.

В работе [27, 28] было показано, что графены можно использовать как нанoeлектромеханические системы (НЭМС) – резонаторы в мегагерцовом диапазоне частот. Очень важной является возможность электрической записи частоты механических колебаний, которая появляется, благодаря индуцированному взаимодействию механического поля и электрических зарядов в графене.

Кроме того, помимо базовых свойств графены откликаются на внешние упругие и неупругие поля, изменения температуры и малые деформационные смещения. Для производства НЭМС используются только однослойные углеродные структу-

ры с гексагональным расположением атомов углерода, что соответствует наличию sp^2 - связей.

Конструирование приборов НЭМС начинается с нанесения графенов на поверхность подложки Si/SiO₂. Затем нанографеновую поверхность литографически разделяют на полоски, на которые затем наносятся металлические электроды. Травлением удаляется слой SiO₂, что приводит к освобождению полоски графена от подложки на расстоянии 100 нм.

Следуя [29], приведем один из вариантов получения НЭМС. На рисунке 1.13 представлен прибор и его устройство.

Заряд носителей в сигнала $\partial V^f \pm \Delta f$ прикладывается к источнику вместе с напряжением V_q к затвору. Ток, протекающий через графен, детектируется после усиления на промежуточной частоте около 1 кГц.

Омическое нагревание разделенных полосок графенов в вакууме оказывает существенное влияние на электронную подвижность, преимущественно за счет десорбции остаточных молекул, имеющих на поверхности графенов.

Анализируя отклик на массу в НЭМС устройствах, логично предположить, что масса не изменяет механики устройств. В этом случае смещение по частоте выражается в виде

$(\Delta f/f) = (-1/2) (\Delta m/m)$. Этот важный результат показывает, что отклик атомнотонких резонаторов не является простым, потому что имеется значительное взаимодействие между адсорбатом и графеновой полоской. Например, адсорбированная масса может смещать резонанс в сторону частоты, когда напряжение мало, когда $U_g = 0$. Используя устройства с большим напряжением можно минимизировать эффект этого взаимодействия.

Таким образом, графен является прекрасным материалом для создания НЭМС и других чувствительных датчиков молекул, взаимодействующих как между собой, так и с макроскопическими объектами.

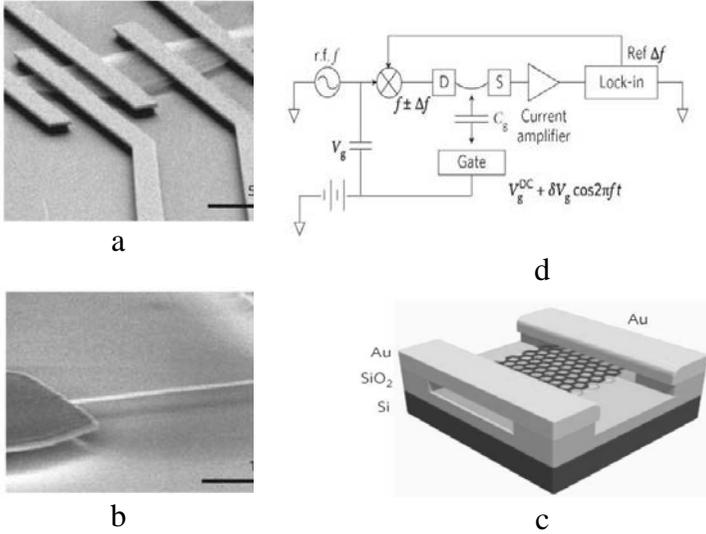


Рис. 1.13. Прибор и экспериментальная установка. а – имеется несколько резонаторов, сделанных из однослойных графеновых полосок. б – представлена отдельная графеновая нанополоска шириной 2000 нм. в – схема сложного фигурного графена. Слой SiO_2 вытравливается полностью, исключая только область контактов. д – представлена схема электронной цепи.

Для возбуждения механических колебаний в полосках графенов используется электростатическое возбуждение. Осциллирующий радиочастотный сигнал V_{pc} прикладывается между задней частью затвора и графеном. В результате возникает осциллирующая сила на частоте

$$f_{pc} = \frac{\partial C}{\partial z}(V_{DC} - \varphi)V_{pc}, \quad (1.8)$$

где V_{DC} -напряжение, приложенное к затвору; C – контактный потенциал между резонатором и затвором; $\partial C/\partial z$ - частная производная емкости между резонатором и затвором.

Механические колебания резонатора детектируются с использованием техники сканирующего микроскопа на атомных силах.

Ультраконденсаторы на основе графенов

Поверхностная площадь единичного графенового листа составляет $2630 \text{ м}^2/\text{г}$, что почти на порядок выше, чем удельная поверхность активированного угля, который используется при создании обычных конденсаторов на основе электрохимического двойного слоя. Ультраконденсаторы на основе емкости электрохимического двойного слоя (ЕЭХДС) являются устройствами для хранения электрической энергии за счет разделения зарядов на электрохимической межфазной границе между электродами и электролитом. Запасаемая энергия прямо пропорциональна толщине двойного слоя и такие конденсаторы имеют очень высокую плотность энергии по сравнению с обычными диэлектрическими конденсаторами. Ультраконденсаторы могут быть использованы в широком интервале энергий как первичные источники и в сочетании с батареями и топливными ячейками.

К достоинствам ультраконденсаторов относится хранение большого количества энергии с длительными сроками хранения без тепловых ограничений (конденсатор не нагревается). Низкий удельный вес, а также возможность производить ультраконденсаторы различной мощности также являются их преимуществами.

Большую батарею ультраконденсаторов можно на короткое время использовать в качестве силового источника питания при кратковременном ремонте обычных генераторов электрической энергии. Таким образом, имеется значительный интерес со стороны энергетических компаний к созданию ультраконденсаторов и открытым энергетическим батареям с высокой плотностью запасаемой энергии. Суперконденсаторы на основе ЕЭХДС являются основой нового класса конденсаторов, где нет

фарадеевского перемещения зарядов. В этом случае в качестве электродов можно использовать электрические проводящие полимеры и металлические оксиды. Плотность энергии в устройствах, основанных на псевдоемкостных принципах, может быть даже выше, чем ЕЭХДС, однако процесс зарядки электродов определяется пределом фарадеевских реакций, временем их жизни и плотностью энергии.

Рассмотрим устройство суперконденсаторов, где основным материалом является химически модифицированные графены (ХМГ).

Единичная ячейка ультраконденсатора содержит два пористых углеродных электрода, изолированных от электрических контактов пористым сепаратором (разделением). Ток от коллекторов из металлической фольги или углеродной смеси с полимерами используется, чтобы отводить электрический ток от каждого электрода. Сепаратор и электроды погружены в электролит, который проводит ионный ток между электродами, в то время как электронный ток отводится при разрядке ячейки. Монтаж и упаковка ультраконденсатора зависит от геометрических размеров и напряжения повторяющих единиц ячейки.

Система ХМГ и индивидуальных листов не зависит от распределения пор в твердых электродах и определяется величиной площади поверхности. Таким образом, сверхвысокая площадь поверхности ХМГ материалов, взаимодействующих с электролитом, определяют высокую проводимость такой сетки. Поскольку электрическое сопротивление активированного углеродного материала достаточно высокое коммерческие электроды обычно содержат проводящие добавки из углерода, например, черный углерод, способствующие быстрому транспорту электрических зарядов от каждой ячейки. Измерения проводимости ХМГ материалов обычно приближается к чистому графиту (2 С/м). Высокая электрическая проводимость графеновых материалов вынуждает вводить непроводящие наполнители, заставляющие увеличить толщину электродов.

ХМГ материалы могут быть получены несколькими методами в различных технологиях. Они могут быть представлены в виде суспензии в различных водных растворах и затем получены в виде бумагоподобного материала или соединены вместе с полимерами. ХМГ могут быть соединены в виде композитов стекло/керамика. ХМГ могут также дополнительно активизированы гидратом гидразина. В течение реакции отдельные графеновые листики соединялись вместе и образовывали агрегаты диаметром 15 - 25 мкм.

На рисунке 1.14 а показана картина поверхности в виде клубков, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), а на рис. 1.14 б показаны отдельные индивидуальные листики, находящиеся на поверхности полученных клубков. Здесь же показаны поверхности отдельных листиков, экспонированных в электролите. Поверхностная площадь ХМГ агломератов, измеренная путем адсорбции N_2 оказалась равной $705 \text{ м}^2/\text{г}$.

Частицы ХМГ формируются в электроды, используя политетрафторэтилен, и закрепляются с помощью пластин из нержавеющей стали. Для испытания электрических свойств собирается ансамбль ячеек. На рис 1.14 с показана СЭМ картина с низким и высоким разрешением поверхности, приготовленных электродов. На рис.1.14 d показана схема двух-электродного суперконденсатора и система закрепления.

Удельные емкости ХМГ материалов представлены в таблице 1. КОН = 5,5 М в воде, ТЕА VF_4/PC – система из двух органических растворителей в пропиленовом карбонате (PC), ТЕА $VF_4/АН$ – система из двух органических растворителей в ацетон – нитриле (АН).

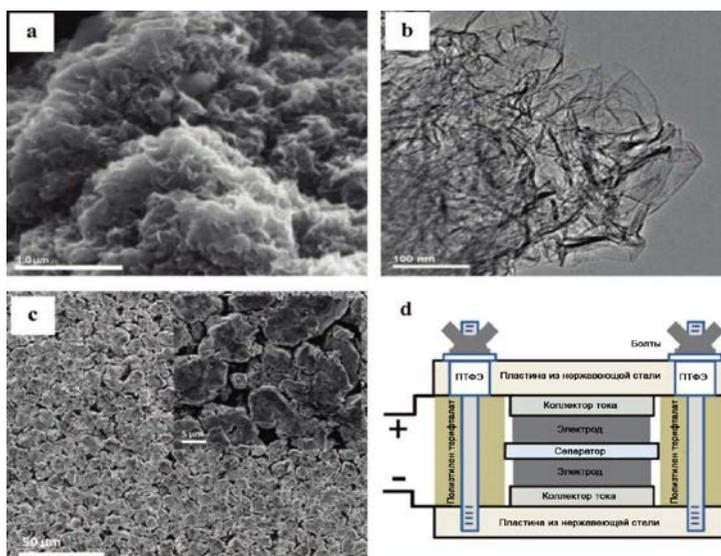


Рис. 1.14. а - Картина СЭМ поверхности частицы; б – картина, показывающая индивидуальные графены на поверхности частиц; с – высокое и низкое разрешение поверхности электродов, полученных из ХМГ материала; d – схема собранной ячейки суперконденсатора.

Таблица 1.1
Удельная емкость ХМГ материала в Ф/г, работающего в различных электролитах

Электролит	Ф/г
1 КОН	128
2 TEA BF ₄ /PC	91
3 TEA BF ₄ /AH	95

Таким образом, ХМГ материал обладает хорошей проводимостью, очень большой удельной поверхностной площадью и является прекрасным материалом для создания суперконденсаторов с емкостью 125 - 100 Ф/г.

1.4 Нанографиты: структура, методы получения, свойства и применение

Необычные свойства фуллеренов и углеродных нанотрубок «поразили» ученых так, что они как бы «забыли», что из атомов углерода можно построить новые наноразмерные системы, которые по свойствам не менее экзотичны, чем фуллерены и углеродные нанотрубки. К таким наноразмерным объектам относятся нанографиты – семейство плоских частиц, имеющих структуру графита, то есть построенных из гексагональных сеток с атомами углерода в узлах шестиугольников. Электронные свойства нанографитов определяются геометрией (топологией) сетки sp^2 - атомных орбиталей углерода [30]. Нанографиты приобретают уникальные свойства вследствие необычности поведения p - электронной системы, которая полностью определяется геометрией и формой краев, шириной и упаковкой плоскостей, наличием пор и дефектов кривизны нанографитной системы. К тому же реально существующие двумерные графитные наноструктуры обладают всем набором дефектов: дислокации, вакансии, напряжения, возникающие между кристаллической и аморфной фазой, и так далее, то есть мы каждый раз получаем новую топологическую систему и, следовательно, каждый раз мы получаем новую электронную систему, свойства которой определяются теми топологическими вмешательствами, которые мы можем сделать с графитной наночастицей. Таким образом, каждая конкретная нанографитная система обладает свойственным для нее электронным спектром, который можно использовать в практических целях. Так, например, в одномерных и двумерных углеродных наносистемах возникают сингулярности Ван-Хове, то есть более высокие плотности в спектре электронных состояний, приводящие к усилению электронной эмиссии из нанографитов и углеродных нанотрубок. Если нанографит на поверхности имеет ступенки, то в электронном спектре на уровне Ферми появляются локали-

зованные состояния, которые переводят нанографитную систему в полупроводниковое состояние.

Рассмотрим структурные особенности, характерные для нанографитных систем. Нанографиты являются блоками, из которых состоят пористые углеродные материалы. Активированные углеродные пленки, полученные из полимерных пленок часто имеют хорошо ориентированную нанографитную структуру. Углеродные аэрогели как оказалось состоят из мезочастиц, которые в свою очередь, состоят из разупорядоченной сетки нанографитов [31].

В углеродных волокнах плоскости графитных слоев могут быть расположены вдоль продольной оси волокна. Типичные нанографиты в плоскости слоев имеют размеры 2 - 8 нм и содержат 3 - 8 гексагональных сеток по нормали к слоям. Полагают, что слои упакованы турбостратно, то есть случайным образом разориентированы в направлении, перпендикулярном слоям. Нанографиты являются структурными блоками активированных углеродных волокон (АУВ). По рентгеноструктурным данным нанографиты в АУВ состоят из 3 - 4 графитных слоев (толщина слоя со средним размером $L_{\text{ср}} = 2$ нм). Графиты отстоят друг от друга на расстоянии $d = 0,405$ нм [32]. В этом случае удельная поверхность АУВ достигает значений $3000 \text{ м}^2/\text{г}$. Графиты с такой поверхностью имеют плотность электронных состояний, которая более чем на порядок больше, чем в объемном графите. В 2005 году экспериментально доказано возможность образования стабильных краевых p – электронных состояний в графитах со случайным расположением атомов в границах раздела нанографитов [32].

В общем случае края плоскостей гексагональных сеток в трехслойном нанографите могут быть представлены схемой, представленной на рис. 1.15.

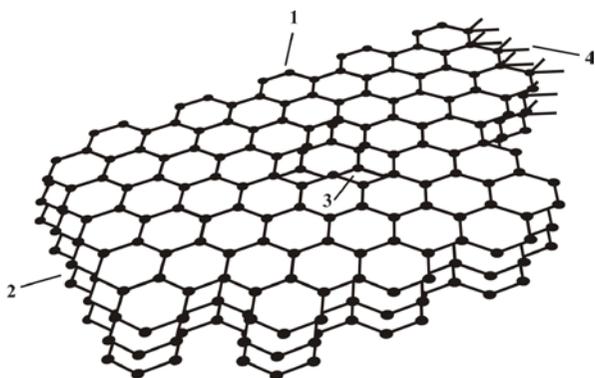


Рис. 1.15. Схема трехслойного наногрфита с дефектами: 1 -подлокотник кресла; 2 – зиг-заг; 3 – дефект укладки атомов; 4 – атомы углерода со свободными связями.

В отличие от фуллеренов и в какой-то степени углеродных нанотрубок, имеющих замкнутую р-сопряженную электронную систему, структурное состояние наногрфитов представляет собой открытую по краям сопряженную р-электронную систему. В верхней части рисунка представлено расположение атомов углерода таким образом, что они образуют непрерывную кривую (1), составленную из подлокотников кресла (или ковшиков с ручкой). В работах [32, 33, 34] показано, что если края грфитов имеют такую структуру, то они не вносят никакого вклада в повышение плотности состояния электронного спектра. Если же границы грфитной частицы окаймлены атомами углерода, образующими зиг-загообразную кривую (2) (левая сторона рисунке 1.15), то на этих участках наблюдаются более высокие значения плотности электронных состояний, энергия которых на 20 - 30 мэВ ниже энергии Ферми. Замечено также, что если наногрфитная частица имеет неупорядоченную сетку атомов углерода, то на этих участках наблюдается более высокая плотность электронных состояний. Как правило, это участки с дефектами укладки атомов (в центре предлагаемой схемы) (3).

Значительное число атомов углерода расположены на поверхности и на краях, то есть имеют свободные связи (справа на рисунке 1.15 - (4)), что делает их более реакционноспособными и способствует к активной адсорбции и абсорбции газовых молекул (O_2 , N_2 , CO и так далее). Таким образом, нанографиты – это новый класс электронных систем, который по своим свойствам не уступает фуллеренам и углеродным нанотрубкам. Особо следует отметить то обстоятельство, что графиты по структурным и химическим свойствам значительно превосходят замкнутые и закрытые системы, какими являются фуллерены и нанотрубки.

Методы получения нанографитов

Группой ученых московского университета разработан [35] процесс формирования наноуглеродных материалов из метанводородной газовой смеси, активированный разрядом постоянного тока. Рост графитоподобного материала, состоящего из углеродных нанотрубок или нанокристаллитов графита, возможен при концентрации метана 5-10%. В водородной плазме осаждение осуществляется на поверхность кристаллов кремния. В работе [36] разработан метод получения нанографитных материалов на подложках из никеля. Типичное изображение нанографитного материала полученного с помощью РЭМ, полученного на никелевой подложке представлено на рисунке 1.16. Нанографитные пленки состоят из пластинчатых кристаллитов, имеющих толщину менее нескольких нм. Размеры в других направлениях 1 - 2 мкм. Кристаллиты графитов имеют преимущественную ориентацию перпендикулярно поверхности подложки.

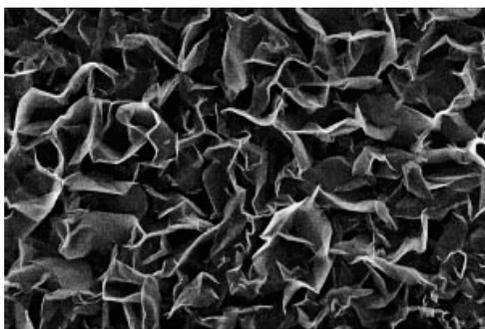


Рис. 1.16. РЭМ изображение, полученное для нанографитной пленки, осаждавшейся на никелевой подложки при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ [36].

Гладкая поверхность кристаллитов является следствием того, что они образованы однослойной гексагональной сеткой атомов углерода, присущей графиту.

Нам представляется, что одним из перспективных методов получения нанографитов является способ, разработанный в [37].

Авторы [37] разработали техническую схему получения фуллеренов без катализаторов путем распыления графитового анода в плазме электронного разряда. В проточной камере размещались графитовые прутки диаметром 25,4 мм (анод и катод). Через систему анод-катод пропусклся ток плотностью $200 - 250\text{ А/см}^2$ при напряжении до 30 В. Чтобы улучшить условия охлаждения продуктов распыления графитового анода в катод просверливались отверстия диаметром 1,2 мм, отстоящие друг от друга на расстоянии 2 мм. Через камеру диаметром 30 мм и длиной 300 мм в процессе автоматического электронного разряда пропусклся газообразный гелий со скоростью 10 л/сек, что приводило к сверхвысоким скоростям охлаждения.

В результате действия электрического разряда достигалось распыление графитового анода и охлаждения газообраз-

ным гелием формировались фуллерены C_{60} и C_{70} (5 - 6 % по весу) и остальное – продукты распыления графитового анода.

Продукты распыления анодового графита – были исследованы в [38]. На рис. 1.17 представлены электронограмма (а) и ПЭМ изображения (б, в, г), характеризующие фазовый состав, субструктуру и морфологию наночастиц графита. Из анализа электронограммы следует, что частицы имеют аморфную структуру с ближним порядком расположения атомов углерода, свойственным графиту.

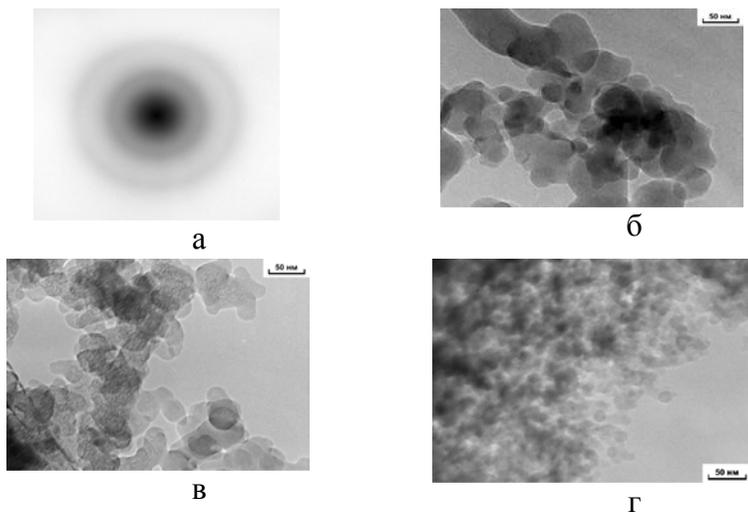


Рис. 1.17. а – электронограмма нанографитного порошка; б – ПЭМ – изображение преимущественной фракции нанографитного порошка; в – ПЭМ – изображение фракции с развитой морфологией поверхности; г – ПЭМ - изображение фракции, содержащей углеродные нанокластеры.

Нанографитный порошок состоит из трех фракций частиц различного гранулометрического состава. Большая фракция частиц (около 80 %) имеют дискообразную форму с поперечными размерами от 30 до 50 нм и толщиной не более 10 нм

(рис. 1.17 б). Равномерный контраст ПЭМ изображения частиц свидетельствует об однородной толщине по всей их площади. Другая фракция (10 %) имеет те же размеры, но характеризуется развитой морфологией поверхности с шероховатостью около 2 - 3 нм (рис. 1.17 в). Третья фракция частиц (около 10 %) имеет размеры от 3 до 10 нм и может рассматриваться как нанокластеры углерода (рисунок 1.17 г).

Частицы каждой фракции объединены в различные цепочки агломератов слабо связанных между собой. Фракционная организация частиц по размерам и морфологии являются результатом различных условий синтеза. Так формирование дискообразных графитовых частиц, как правило, происходит на «холодных» поверхностях, удаленных от плазмы дуги. Напротив, синтез высокодисперсной фракции происходит в более высоких температурных условиях и локализован в области плазмы. Удивительным является тот факт, что получаемые графитовые фракции самоорганизованы и не смешиваются между собой.

При среднем размере частиц нанографитов порядка 40 нм элементарный подсчет показывает, что средняя удельная поверхность графитовых наночастиц составляет 250 – 500 м²/г.

Таким образом, графитовый продукт, полученный по способу [37], представляет собой сыпучую массу, состоящую из слабовзаимодействующих плоских нанолистиков, которые не слипаются между собой в обычных условиях и в насыпном виде имеют эффективную плотность порядка 0,086 г/см³, что всего лишь в три раза больше плотности атмосферной газовой среды. Удельная плотность, измеренная пикнометрическим методом в толуоле оказалась равной $1,4 \pm 0,2$ г/см³, что составляет 66 % плотности графита. Меньшая плотность обусловлена адсорбированными молекулами толуола на поверхности графитовых нанолистиков.

Предварительные испытания показывают, что полученный нанографитовый материал является прекрасным адсорбентом молекул воды, толуола, ацетона, аммиака и может служить

датчиком для обнаружения этих газов по изменению электрического сопротивления.

Как показывают работы, связанные с изучением нанографитов, их можно использовать для решения многих прикладных задач микроэлектроники и техники датчиков. Приведем несколько конкретных примеров.

Известна проблема получения «холодных» катодов, то есть получение такого материала, у которого работа выхода электронов была бы значительно ниже, чем мы имеем в объемных материалах в настоящее время. Для традиционных материалов напряженность электрического поля между катодом и анодом составляет $E = 100 \text{ В/мкм}$. Чтобы снизить высокие значения E необходимо использовать в качестве катодов полупроводники с низким или отрицательным сродством к электрону, что позволяет снизить напряженность электрического поля, и, соответственно, разность потенциалов между катодом и анодом. Для этой цели подходит алмаз, но он имеет очень низкую концентрацию электронов.

Анализ многочисленных экспериментов показывает, что эффективность холодной эмиссии в алмазных материалах возрастает с ростом содержания графитоподобного материала, образующегося на границах поликристаллических пленок, получаемых методом газофазного химического осаждения (ГФХО). В работе [39] представлены условия приготовления методом ГФХО смеси, состоящей из водорода и метана ($\text{H}_2 : \text{CH}_4 \approx 9:1$) и активированной разрядки постоянного тока. Осаждение углеродных пленок проводилось на кремниевые подложки размером $25 \times 25 \text{ мм}^2$ толщиной $0,3 \text{ мм}$. Температура подложки при осаждении была около $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Длительность процесса осаждения 90 мин .

Изучение поверхности пленок полученных с помощью ГФХО показывает, что имеются хорошо упорядоченные атомные слои графитоподобного углерода [40]. Характерной особенностью этих структур является преимущественная ориентация плоских атомных слоев перпендикулярно плоскости под-

ложки. Характерные диаметры нанотрубок и толщины кристаллитов (D) около 20 нм. Высота кристаллитов от верха подложки до верхней границы составляет $H = 4$ мкм. Коэффициент геометрического усиления поля можно оценить как $H / D = 200$. Обсуждаемая структура получаемых графитоподобных структур показывает, что имеется две причины снижения работы выхода электронов. Одна из них связана с формированием тонкостеночных пленочных структур, которые перпендикулярны подложке. Это квантово-стеночные структуры, которые имеют более высокие плотности электронных состояний, снижающее работу выхода электронов. Второй причиной снижения работы выхода – это эмиссия электронов из локализованных состояний, обусловленных структурными дефектами, которые расположены на верхних краях нанографитных пленок.

Таким образом, методом ГФХО могут быть получены материалы состоящие из нанографитов показывающие низкую напряженность электрического поля ($E = 1,5$ В/мкм), с высокой плотностью эмиссионного тока (до 100 мА/см²) и достаточно высокой плотностью эмиссионных центров ($\sim 10^6$ см⁻²).

Второе направление, где используются нанографитные пленки связано с обнаружением в них оптоэлектрического преобразования.

Известно, что фотоприемники изготовленные на основе таких полупроводников как Si и GaAs способны работать при температурах не выше 430 К. Для высокотемпературных электронных приборов и фотоприемников перспективными являются фосфид и нитрид галлия. Однако в последнее время в работах [41, 42] было показано, что нанографитные пленки (НГП), выращенные на кремниевых подложках методом плазмохимического осаждения, могут быть использованы для оптоэлектрических преобразований мощного лазерного импульса наносекундной длительности в импульс электрического напряжения.

В работе [43] показано, что быстродействующий фотоприемник из НГП может работать в вакууме при нагреве его до 1000 К. В [44] показана эффективность быстродействующей

нанографитного оптоэлектрического преобразователя, который может работать в атмосфере и при высоких температурах.

Оптоэлектрический сигнал возникает между двумя параллельными электродами прижатыми к поверхности НПП при облучении ее мощными лазерными импульсами. Площадь облучения должна быть сопоставима с диаметром лазерного луча. Мощное лазерное излучение действует на поверхность проводящих пленок путем взаимодействия фотонов со свободными электронами в скин-слое НПП. При этом возникают продольные и поперечные токи, которые зависят от интенсивности пучка лазера, концентрации свободных электронов в материале пленки и угла падения пучка лазера на поверхность пленки.

Полученный фотоэлектрический скин - эффект можно пояснить схемой представленной на рисунке 1.18 [45]. Эффективная глубина скин - слоя может быть увеличена за счет уменьшения плотности, так как нанографитные пленки представляют собой вертикально выращенные тонкие кристаллы графита, между которыми имеется свободное пространство, куда проникает лазерное излучение. При это вершины кристаллитов могут поляризованы за счет поперечного фотоэлектрического скин-эффекта, поскольку для вертикально выращенных кристаллитов продольная составляющая поверхностной волны в пленке является поперечной волной.



Рис. 1.18 - Схема движения свободных электронов и поляризация в нанографитных структурах при лазерном воздействии.

Глубина скин-слоя в объемном графите не превышает 0,1 мкм. Глубина скин-слоя в нанографитной пленке, вследствие ее пористости и рыхлости, может быть увеличена в несколько раз и достигать значений 2 - 2,5 мкм. Полученные значения толщины весьма условны и должны меняться с изменением технологии выращивания структур НПП.

В результате выполненных в последнее время работ [44, 45] показано, что нанографитные структуры могут служить в качестве оптоэлектрических преобразователей мощных лазерных импульсов, работающих при 1000 К в вакууме и 530 К в обычной воздушной атмосфере продолжительное время. Следует также подумать над созданием более чувствительных сред на основе нанографитов, способных улавливать (поглощать) обычное солнечное излучение и переводить его в электрическую энергию.

В последнее время обсуждается вопрос об использовании аморфных алмазоподобных пленок (АПП) в качестве основы для микроэлектромеханических систем (МЭМС). В частности АПП для МЭМС переключателей позволяют избежать эффектов «залипания» электродов и добиться высокой добротности МЭМС. АПП получают в результате термического разложения полифенилметилсилоксана и последующего осаждения продуктов распада на нагретую до 70 - 120 °С поверхность приборной структуры. Такие пленки обладают малой массой ($\sim 3,5 \cdot 10^3$ кг/м³), большим сопротивлением ($\sim 10^8$ Ом см), высокими значениями модулей упругости ($\sim 8,5 \cdot 10^{11}$ Н/м²). Благодаря подобным характеристикам возможно скоростное управление МЭМС элементами (при размерах подвижных элементов ~ 10 мкм с характерными временами переключений управляющих сигналов ~ 10 нс при $\Delta f / f < 0,1$ %). При этом величины потерь сигнала в переключателе на основе АПП не превышают 50 и 100 дБ соответственно для открытого и закрытого состояний (при нагрузке ~ 50 Ом и сопротивлении переключающего узла $\sim 0,5$ Ом). Исследования сравнительных потерь СВЧ - мощности в АПП и в материале подложки (Si и GaAs) на частоте

тах 1,5 - 2 и 5 - 7 ГГц показали, что применение АПП в однокристальной радиочастотной схеме расширяет рабочие частоты свыше 10 ГГц (для подложек из поликора или арсенида галлия).

Таким образом, графиты и алмазоподобные структуры являются прекрасным материалом для создания датчиков и приборов в будущей микро- и нанoeлектронике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С момента открытия графена фундаментальная наука открыла безмассовые дираковские частицы, которые могут перемещаться в материальном мире бездиссипативно и обладать подвижностью $10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Однако, попытки создания структурных элементов типа полупроводниковых транзисторов закончились неудачей. До сих пор экспериментально на графене не создан затвор, который бы являлся препятствием на пути движения дираковских частиц. Безмассовые заряды «текут» беспрепятственно. Но такая бездиссипативная подвижность зарядов имеется в природе – это сверхпроводимость куперовских парных электронов. Поэтому рассмотрен вопрос о возможности создания в графене свехпроводящего состояния при комнатной температуре [46]. Предложена модель по созданию на основе графена сверхрешеток в виде полидиоксида кремния (SiO_2) и гексагонального нитрида бора (h - BN), которые будут затворами, в сетке транзисторов с коэффициентом усиления 10^6 [47].

Таким образом, мы в нетерпеливом ожидании создании нанoeлектронных приборов на основе графенов.

На сегодняшний день используют несколько методов для приготовления графенов, такие как микромеханическое отслаивание графита, эпитаксиальный рост на поверхности пластины SiC, термическое разложение (термодеструкция) поверхности SiC, химическое расслоение, интеркаляция графита. Для первых двух методов производительность графенов очень низка. Эффективное химическое расслоение графита на графены

предполагает производство графенов в больших количествах при низкой себестоимости

Следует упомянуть еще два метода: радиочастотное плазмохимическое осаждение из газовой фазы, рост при высоком давлении и температуре. Из этих методов только последний можно использовать для получения пленок большой площади.

Открытие графенов стимулировало разработку методов получения как самих графенов, так и нанографеновых и нанографитовых суспензий, активированных различными физико-химическими методами. Активированные графены и графиты являются идеальными материалами для создания различных композиционных материалов на основе полимеров. Материалы такого типа имеют хорошую электро- и теплопроводность. В этом направлении большую практическую значимость приобретают графен - графитовые наполнители, вводимые в стирол-бутадиеновые резины.

Следует также обратить внимание на разработанные химически активированные графены [48], которые позволили создать суперконденсаторы с двойными электрохимическим слоем, имеющим удельную емкость на уровне 135 Ф/г в жидком и 99 Ф/г в твердом электролите.

Авторы обзора обращают внимание на перспективность работ по созданию графенов – материала, способного адсорбировать водород в предельном количестве до 7,7 вес. %. Решение этой проблемы позволит получить идеальный материал для хранения водорода с возможностью использования его в обычных двигателях внутреннего сгорания.

2 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НАНОМЕТРОВОГО МАСШТАБА

2.1 Введение в термоэлектричество

Первым транспортным свойством, изученным в малоразмерных системах, было электрическое сопротивление. На самом деле это связано с тем, что электрические контакты было проще изготовить, чем тепловые. Тепловые и термоэлектрические свойства считаются фундаментальными, в частности генерация зарядов и термоэлектрическая энергия является энтропией носителей зарядов. Термоэлектрическая энергия или коэффициент Зеебека более чувствительны, чем электрическая проводимость к особенностям энергетической зонной структуры и механизмам рассеяния, потому что эти явления связаны через Моттовское отношение производной энергии по электрической проводимости системы носителей заряда. Кроме фундаментального интереса низкоразмерные термоэлектрические материалы и явления представляют интерес как практические объекты для перевода тепловой энергии в электрическую. Термоэлектрические материалы могут превращать электрическую энергию в тепловую и использовать электричество как тепловой насос, который действует при охлаждении или нагревании. Рабочей жидкостью для превращения энергии являются электроны проводимости. Область использования термоэлектрических и термомагнитных явлений растет. После ранних экспериментальных открытий Зеебека в 1823 - 1836 годах пришло понимание термодинамического состояния термоэлектричества в работах Кельвина, Больцмана и Нернста. Следующее развитие теории термоэлектрических явлений в полупроводниках получило в работах Телкеса (1947 - 1960 годы) и А.Ф. Иоффе (1959 - 1960 годы). В последние годы 20 столетия и вначале 21 столетия внимание обращено на развитие материалов, находящихся в низкоразмерных системах, поскольку эти материалы более эффективны, чем объемные материалы. Такие достижения экспериментально были показаны на сверхрешетках $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$, и

сверхрешетках квантовых точек PbTe/PbSeTe и PbSnTe/PbSnTeSe [49, 50].

Коэффициент превращения термоэлектрического теплового насоса и КПД термоэлектрического генератора, описываются одной константой материала, которая называется термоэлектрической добротностью

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{k}, \quad (2.1)$$

где S – термоэлектрическая энергия или коэффициент Зеебека, k – теплопроводность, σ – электрическая проводимость.

Коэффициент Зеебека относится к температурному градиенту через элемент ∇T , к электрическому полю E через $S \nabla T$. Произведение qS (q – заряд носителей) является энтропией носителей. Все это выполняется только в случае небольших магнитных полей. Коэффициент Зеебека и проводимость не изменяются в твердых телах с большой массой. Термоэлектрическая добротность имеет размерность $[\frac{1}{T}]$. Чтобы сделать добротность безразмерной величиной ее умножают на T , что приводит к безразмерной величине ZT . Обычно используемые термоэлектрические материалы имеют $ZT = 1$ при $T = 300$ К. Новые наномасштабные материалы достигают $ZT = 2$ при 300 К и даже $ZT = 3$ при 450 К.

В классических объемных термоэлектрических материалах три составляющие термоэлектрической добротности S , σ и k зависят друг от друга и это, позволяет оптимизировать Z . Показателем Z является энергетический фактор $S^2 \sigma$, который доминирует за счет носителей заряда. Доминирующим фактором Z является также теплопроводность, так большинство термоэлектрических материалов являются полупроводниками, k определяет тепловые потоки за счет акустических фононов.

Высокая плотность электронов приводит к повышению электропроводности σ , но при этом снижается S . Возрастание длины свободного пробега электронов увеличивает σ без уменьшения S , но обычно это происходит в кристаллах с низкой плотностью дефектов. Это приводит к возрастанию длины свободного пробега фотонов и, следовательно, к увеличению k .

Прежде чем переходить к описанию наноструктурных материалов, мы должны формально отметить, что макроскопические композиты из термоэлектрических материалов не могут иметь ZT больше чем одна из его компонент. Невозможно оптимизировать ZT путем смешивания компонентов с высокими значениями S , σ (проводимость), и низкими k – без взаимодействия между компонентами. Мы должны понимать, что при смешивании всегда имеется взаимодействие через зарядово-тепловые механизмы. Необходимо также отметить, что в некоторых случаях энергетический фактор $S^2\sigma$ при смешивании может даже повышаться.

Основным достижением использования нанотехнологий в термоэлектрических материалах является использование размерности системы, как нового параметра, который может независимо влиять на транспортные свойства с целью увеличения необходимых коэффициентов. Имеется два основных механизма, через которые ZT вводится в низкоразмерные системы.

1. Увеличение энергетического фактора $S^2\sigma$ или в крайнем случае уменьшение $S^2\sigma$, без уменьшения k через размерное квантование или через энергетическое фильтрование электронов.

2. Уменьшение решеточной теплопроводности за счет рассеяния или отражения фононов от физических границ в наномасштабной структуре.

Как отмечено выше обычные термоэлектрические материалы имеют ZT около единицы при 300 К, тогда как наноразмерные термоэлектрические материалы показывают $ZT = 2$. Такой переход открывает возможность использование таких материалов в больших масштабах даже по сравнению с обычными машинами на основе двигателей внутреннего сгорания.

Использование охлаждения

Холодильник Пельтье является твердотельным тепловым насосом, который является основным строительным блоком, содержащим два полупроводниковых элемента, называемых "ветвями", одна из которых легирована примесью р - типа, а другая n – типа эти ветви связаны между собой, так как показано на рис. 2.1. Проходящий через ветви ток приводит к возникновению тепловых потоков, охлаждающих верхнюю пластину и нагревающих нижние пластины. Материал р – типа имеет положительный коэффициент Зеебека, а материал n – типа – отрицательный знак коэффициента Зеебека. Обратным эффектом Зеебека является эффект Пельтье (П). Когда ток плотностью j проходит через материал генерируется тепловой поток q_+ , который определяется соотношением $q_+ = j\Pi$. Коэффициент Пельтье Π связан с коэффициентом Зеебека через соотношение Озагера $\Pi = ST$. Две ветви в практической термопаре Пельтье связаны электрически в блоки. Ток J , проходящий через каждую ветвь приводит к возникновению тепловых потоков Q_N и Q_P , которые охлаждают верхнюю пластину потоком $Q = Q_N + Q_P$ и нагревают нижние пластины. К этому потоку необходимо прибавить тепло Джоуля, которое возникает при прохождении электрического тока по ветвям, в том числе по "нагретой" пластине. Теплота обменного взаимодействия может быть использована, чтобы выделить релевантные тепловые потоки, идущие от горячих и холодных пластин. Любая технология охлаждения характеризуется коэффициентом превращения или КП. В коммерческих термоэлектрических материалах $ZT = 1$ и КП не достигает max значений, которые характерны для паро - сжимающих рефрижераторов. Ситуация изменяется при использовании сегментированных модулей в связи с недавно разработанными наноразмерными термоэлектрическими материалами, которые имеют $ZT = 2$.

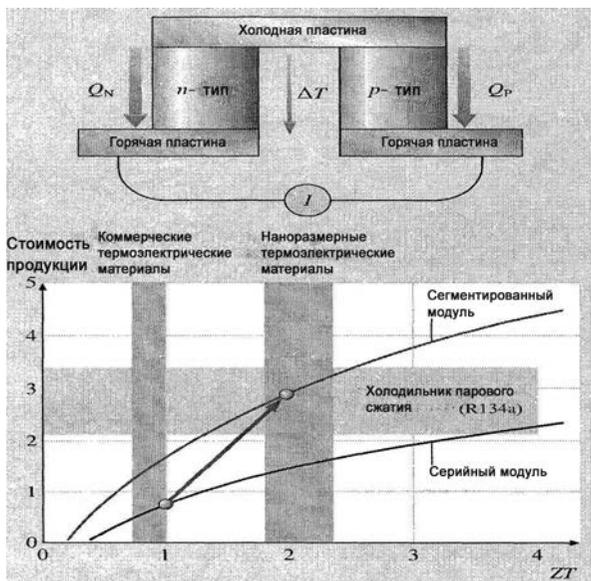


Рис. 2.1. Схематический вид термопары Пельтье, содержащей ветви p - и n – типа полупроводника, соединенные для того, чтобы производить охлаждение (при напряжении U и энергии UJ).

Коэффициент превращения (КП) определяется как количество выделенного тепла (здесь $Q_N + Q_P$) деленное на используемую электрическую или механическую работу, здесь UJ , где U – общий перепад напряжения в n и p – ветвях. КП является функцией температурного градиента ΔT , который оперативно охлаждает, горячий и холодный концы термопар $T_{гор}$ и $T_{хол}$. Лучший возможный КП – это цикл Карно, в котором имеет $КП = T_{хол}/\Delta T$. Действующие устройства имеют более низкие КП. Для термоэлектриков КП зависит от тока J , проходящего через элементы Пельтье, от средней температуры и ΔT . Ток может быть оптимизирован, чтобы достигнуть максимума КП или охлаждающей энергии. Зависимость оптимального КП, $КП_{max}$

от термоэлектрической добротности ZT элементов Пельтье (предполагается равными p и n ветви), взятая при средней температуре T задается формулой:

$$KП_{\max} = \frac{T_{\text{хол}}}{\Delta T} \frac{\sqrt{1+ZT} - \frac{T_{\text{гор}}}{T_{\text{хол}}}}{\sqrt{1+ZT} + 1}. \quad (2.2)$$

На рис.2.1 показана кривая обычного охлаждающего модуля, который охлаждается одной термопарой Пельтье. Система действует как тепловой насос, который охлаждает верхнюю и нагревает нижние пластины. Взаимодействие тепловых потоков приводит к их разделению на обе стороны (внизу). Проведено сравнение коэффициентов превращения, определяемых как $(Q_p + Q_n) / UJ$, термоэлектрического рефрижератора, в зависимости от термоэлектрической добротности ZT с обычными парокompрессионными рефрижераторами. Сравнение сделано при $T = 300$ К, $\Delta T = 40^\circ$ С и для двух типов модулей, различающихся числом связанных термопар Пельтье. В обычных модулях умножения термопары Пельтье связаны термически в параллели: на одной стороне горячие пластины и на другой общие холодные пластины. Сегментированные модули являются более продвинутыми системами, используются в приборах для выделения движущихся потоков тепла в соприкосновении с окружающим воздухом.

Когда для охлаждения используется значительная энергия, используются несколько модулей, связанных термопар Пельтье. Классически, термопары Пельтье, связываются электрически в параллели между двумя изотермическими пластинами. Поскольку каждая термопара в каждом модуле имеет одинаковую тепловую окружающую среду модуль имеет тот же самый КП, что и единичная термопара. Однако при воздушном окружении, когда тепловые потоки могут взаимодей-

ствовать термопары Пельтье или их группы могут быть связаны, что позволяет локально оптимизировать КП. В результате наблюдается кривая нумерованных "сегментированных модулей", конфигурация которой совпадает с классической для парокompрессионной системы, которая показана на рис. 2.1. Ясно, что термоэлектрический материал может иметь $ZT = 2$ при 300 К, и термоэлектрическое охлаждение становится сравнимым с парокompрессионным охлаждением.

Генерация энергии

Термоэлектрические термопары используются так же как генераторы электронной энергии из тепла. Для этого они соединяются, как показано на рисунке 2.2. Коэффициент полезного действия такого генератора η опять подсчитывается по классической схеме и является функцией электрических подводов, прикладываемых к генератору.

При оптимальных условиях нагрузки проводников

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_{\text{гор}}} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}}}. \quad (2.3)$$

Внешний источник, нагревающий или охлаждающий, создает градиент температур ΔT между холодной и горячей пластиной с нагревом, при этом Q_P и Q_N , потоки текущие от горячего источника по каждой из ветвей температуры. В результате возникает напряжение Зеебека U_N и U_P на каждом элементе термопары. Термоэлектрические генераторы исторически используются как радиоизотопные источники тепла в пространстве.

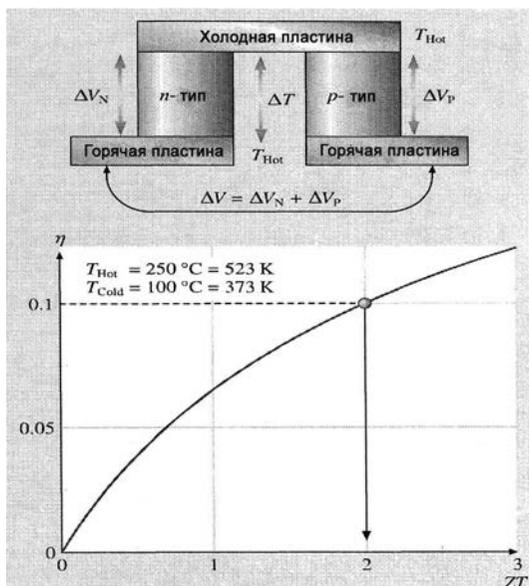


Рис. 2.2. Схематический вид термопары Пельтье, работающей как генератор электрической энергии.

2.2 Теория термоэлектрического транспорта в малоразмерных твердых телах

Проблемой низкоразмерного термоэлектричества является введение объектов наноразмерного масштаба в транспортные уравнения и сравнение их с полученными характеристиками простой размерности d . Для 2D структуры или квантовых стенок d является толщиной стенки. Для квантовой проволоочки или точки d является диаметром. Контроль этой размерности на нанометровом масштабе может дать хорошие результаты через введение двух механизмов. Во-первых, уменьшается решеточная теплоемкость, которая уменьшает электрическую проводимость. Во-вторых, квантоворазмерные эффекты могут в конечном результате увеличивать коэффициент Зеебека (в квадрате) и электрическую проводимость $S^2\sigma$. К несчастью имеется тре-

тье обстоятельство: влияние беспорядка и дефекты в наноструктуре, которые более ярко выражены (сильнее действуют) чем в обычных твердых телах. Рассмотрим эти явления на разных масштабах.

Первое, в области диффузионного переноса, электрической проводимости и решеточной теплопроводности, обычно используют электронную и фононную длину свободного пробега l_3 и l_ϕ соответственно. Обе длины свободного пробега порядка десятков и сотен нанометров. Если первый параметр увеличивает проводимость, то второй уменьшает теплопроводность. Мы хотим связать критическую размерность d так, чтобы l_ϕ определялась только d , а не l_3 . Это приводит к применению условий в системе, когда $l_3 < l_\phi$. Это условие было выполнено, например, на сплавах системы $PbSe_xTe_{1-x}$, в которых сильно уменьшается рассеяние l_ϕ , что соответственно приводит к уменьшению l_3 и таким образом электрической проводимости.

Во-вторых, появление области низкоразмерного термоэлектричества связано с реализацией квантоворазмерных явлений, которые могут увеличить коэффициент Зеебека, но не влияют на плотность носителей заряда и таким образом на электрическую проводимость. Плотность электронных состояний сильно зависит от размерности системы, как это показано на рис. 2.3.

Как мы покажем позже плотность электронных состояний $q(E)$ является производной по энергии и, таким образом, возрастает в виде сингулярностей, то есть выражается в виде пиков в зависимости от энергии в случае низкоразмерных кристаллов. Этот эффект может компенсироваться за счет обычного уменьшения l_3 . Однако проводимость, которая характеризуется простой размерностью d (диаметр квантовой точки и проволоки или толщиной квантовой стенки) может быть порядка электронной длины волны λ_3 . Третье, для этой работы, система может быть существенно свободной от беспорядка, так что зонная структура подчиняется модели дырок. Уменьшение диаметра квантовой проволоки повышает вероятность того,

что один из дефектов и электронная волновая функция будут локализованы на одной части проволочки, что приводит к затруднению транспорта.

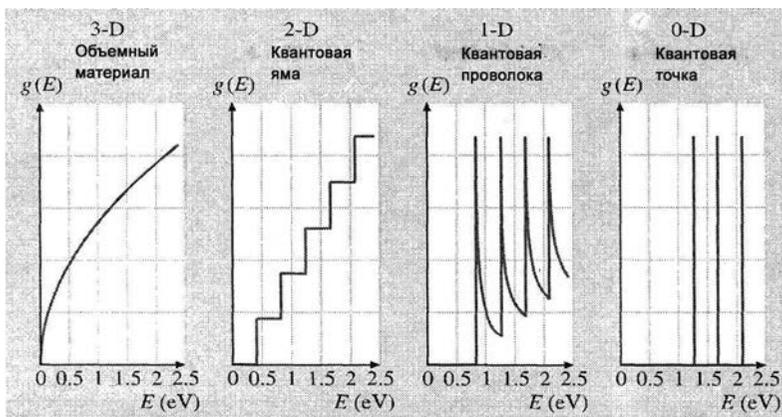


Рис. 2.3. Электронная плотность состояний $g(E)$ в зависимости от энергии E зарядов. (a) – объемный 3D кристалл; (b) – 2D кристалл или квантовая стенка; (c) – 1D кристалл или квантовая проволочка; (d) – 0D кристалл или квантовая точка.

Проводимость обусловлена локализованными эффектами, характеризуемыми фазовой когерентной длиной электронов L_ϕ в системе. Обычно локализованные эффекты идентифицируются при измерениях магнитосопротивления в котором L_ϕ сравнима с простой размерностью d , но также с магнитной длиной $l_H = \sqrt{\hbar/2eH}$, которая представляет пространственное расширение волновой функции уровня Ландау. L_ϕ становится одного порядка с d только при низких температурах эффекты локализации не проявляются при комнатной температуре в термоэлектрических материалах с $d > 5$ нм.

Плотность состояний и энергия зон в трех, двух, одной и нулевой размерностях

Когда $\lambda \ll l_e$ классическая зонная модель для твердотельных дырок и энергия состояний электронов описывается блоховскими функциями. В каком либо направлении, в котором электрон движется свободно, он характеризуется моментом K . Дисперсионное соотношение между энергией электрона и его моментом выражается параболой $E = \hbar^2 K_1^2 / (2m_1^*)$, где индекс 1 относится к направлению движения, коэффициент m_1^* - эффективная масса заряда (для электрона в вакууме $m_1^* = m_e$ - массе электрона). В объемном твердом теле мы имеем таким образом:

$$E_{3D} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 K_y^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 K_z^2}{2m_z^*} . \quad (2.4)$$

Когда уравнение (2.4) построено в виде 2D поверхности равной энергии, в зависимости от моментов в K_x , K_y и K_z - пространства этой поверхности, которую мы обозначаем как $\Sigma(E)$ эллипсоидов с осями обратно пропорциональными эффективной массе в каждом направлении. Поверхность, соответствующая энергии Ферми $\Sigma(E_F)$ и есть Ферми поверхность.

Квантовые стенки толщиной d меньше, чем длина волны электрона, движение электрона перпендикулярно к квантовой стенке невозможно. В направлении, скажем Z , квантовое число K_z - не используют. Уровни электронной энергии квантованы, следуя классическим представлениям потенциальной квантовой механики с разбиением на субуровни E_i , где $i = 1, 2, 3, \dots$ и являются новыми квантовыми числами.

Предполагая далее, что материал с обеих сторон является плоской пластиной с неопределенно высоким потенциалом

стенки субуровни E_i можно записать в виде $E_i = \frac{\hbar^2 \pi^2 i^2}{2m_z d^2}$ и тогда дисперсионное соотношение для энергии запишется как

$$E_{2D} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 K_y^2}{2m_y^*} + E_i = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 K_y^2}{2m_y^*} + \frac{\hbar^2 \pi^2 i^2}{2m_z d^2} \quad (2.5)$$

Квазиэнергетическая поверхность $\sum(E)$ и поверхность Ферми практически являются эллипсом в (K_x, K_y) плоскости. В квантовой проволочке диаметром d только направления, вдоль которого движение свободно и могут задавать квантовые числа, например продольное направление, x . Сопоставление обеих y и z – направлений с результатами квантово энергетических уровней E_{ij} используя двухквантовое число i и j ($= 1, 2, 3..$). В предположении, что потенциальная стенка бесконечна, мы имеем:

$$E_{1D} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_x^*} + E_{i,j} = \frac{\hbar^2 K_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 \pi^2 j^2}{2m_z d^2} . \quad (2.6)$$

Квазиэнергетические поверхности $\sum(E)$ такие как поверхность Ферми $\sum E_F$ в K_x направлении можно представить в виде трубок. Наконец квантовые точки в форме сферы и диаметром d не имеют свободного движения, и электроны в серии квантовых уровней энергии E_{ijl} характеризуется тремя квантовыми числами i, j и l ($= 1, 2, 3..$). Если потенциал стенки бесконечен

$$E_{0D} = E_{ijl} = \frac{\hbar^2 \pi^2 i^2}{2m_x d^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 j^2}{2m_y d^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2 l^2}{2m_z d^2} \quad (2.7)$$

Транспортные свойства этих различных квантовых структур определяются путем суммирования количества зарядов и тепловых носителей, таких как индивидуальные электроны на каждом электронном уровне, с определенным числом электронов на каждом уровне. Когда уровни определяются моментом K , они квазинепрерывны и суммы превращаются в интегралы суммы или интегралы, таким образом, будут в виде $\int_0^{\infty} q(E)x(E)dE$. $x(E)$ – будет содержать обычную статистику вероятности рассеяния квантовых носителей заряда или тепла. Фактор $q(E)$ - плотность состояний, определяемая как $q(E)dE$ - число зарядов на единицу объема материала характеризуется волновым вектором в данной энергетической зоне в области энергии между E и $E + dE$. Точно производную плотности состояния записывают в виде:

$$q(E) = \int_{\Sigma(E)} \frac{d\Sigma}{4\pi^3} \frac{1}{|\nabla E(K)|}, \quad (2.8)$$

где $\Sigma(E)$ – квазиэнергетическая поверхность, описываемая в каждом случае отдельно, $\nabla E(K)$ - градиент E относительно K . Зависимость плотности состояний от обратного градиента E может быть результатом дивергенции функции $q(E)$ в низких размерностях и, в частности, преимущественно термоэлектрических свойств как мы увидим из нижеследующего анализа.

Более точно, используя дисперсионные уравнения (2.4 - 2.7) выражения для плотности состояний в различных размерностях записывается в виде:

$$q(E)_{3D} = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^* m_z^*}}{\hbar^3 \pi^2} \sqrt{2E}, \quad q(E)_{2D} = \sum_i q_i(E); \quad q_j(E) = \frac{\sqrt{m_x^* m_y^*}}{\hbar^2 \pi} \frac{1}{d},$$

$$\text{если } E > E_i, q_{ij}(E) = \frac{\sqrt{2m_x}}{\pi \hbar} \frac{1}{d^2} \frac{1}{\sqrt{E - E_{ij}}}, \text{ если } E > E_{ijl}, q_i(E) = 0, \text{ если } E \leq E_i, q_l(E)_{1D} = \sum_{ij} q_{ijl}(E), q_{ijl} = 1/d^3, \text{ если } E = E_{ijl}, q_{ijl} = 0. \quad (2.9)$$

Факторы $1/d^D$, где D размерности, дающие возможность использовать ту же самую размерность (обратную объему m^{-3}) для квантовых стенок, проволочек и точек, предпочтительнее, чем используемые единицы: m^{-2} для квантовых стенок, m^{-1} для квантовых проволочек и безразмерное число для квантовых точек. Эти значения плотности состояний показаны на рис. 2.3. В реальных системах беспорядок будет расширять пики, но предсказанные плотности состояний для квантовых стенок, проволочек и точек остаются неизменными.

Плотность носителей заряда n является первой квантованной величиной, которая зависит от плотности состояний так же как популярная статистика этих состояний функций распределения Ферми f_0 :

$$f_0(E) \equiv \frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}. \quad (2.10)$$

Плотность (в m^{-3}) выражается как интеграл, который зависит от f_0 и интеграл может интегрироваться по частям и выражаться как производная энергии f_0 :

$$\int_0^{\infty} q(E) f_0(E) dE; \int_0^{\infty} \left[\int_0^E q(E') dE' \right] \left(- \frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right)$$

$$= A \int_0^{\infty} (E - E_A) q(E) \left(-\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE \quad (2.11)$$

где в 3D: $A = 2/3$, $E_A = 0$; в 2D: $A = 1$, $E_A = E_i$; в 1D: $A = 2$, $E_A = E_{ij}$.

В общем, термоэлектрические материалы являются узкозонными полупроводниками. Уравнения (2.4 – 2.7) дают только приблизительные величины для электронов и дырок в проводящей и валентной зонах. При допировании узкозонные полупроводники вырождаются при энергетических уровнях выше зоны краев, то есть тогда когда $E_F \approx E_q$, где E_q – энергия, запрещенной зоны. В этом случае энергия E с левой стороны зоны согласно (2.4 - 2.7) преобразуется $\gamma(E) = E(1 + E/E_q)$ в пригодную для параболической зонной модели, используемую для количественных подсчетов.

Электронный транспорт в релаксационно временном приближении

Уравнения, управляющие транспортом тепла и электричества в твердых телах, связаны с развитием кинетической теории газов, с различными выражениями для плотности состояний и статистики носителей. Плотность электрического тока включается в интегралы, каждый из которых определяется носителем электронных зарядов q или тепловой энергии ($E - E_F$). В твердых телах с хорошей кристаллической структурой уравнение Больцмана может быть использовано для нахождения приближенных времен релаксации. Учитывая только упругие явления, время релаксации предполагается зависимым от энергии, то есть $\tau(E) = \tau_0 E^{\lambda - \frac{1}{2}}$, где λ – экспонента рассеяния, которая различна для различных механизмов рассеяния. Для рассеяния электронов на акустических фононах $\lambda = 0$. Для рассеяния

электронов на нейтральных примесях $\lambda = 1 / 2$. Для рассеяния электронов на ионных примесях $\lambda = 2$. Далее мы примем пять упрощающих предложений:

- 1) заряды находятся в одной зоне;
- 2) дисперсионные отношения должны быть записаны в виде (2.4 - 2.7) с тензором массы, независимым от энергии;
- 3) распределение фононов должно быть равновесным;
- 4) магнитное поле квантовано и не влияет на дисперсионное отношение;
- 5) поле и температурный градиент значительно более слабые, чем девиация функции распределения, которая должна быть линейной.

Представим теперь транспортные интегралы для твердых тел размерностью от 3 до 1 в виде интегралов Ферми

$$F_n = \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^{x-\eta} + 1} \quad \text{и} \quad \eta = \frac{E_F}{K_0 T}, \quad (2.12)$$

где E_F – энергия Ферми.

Электрическая проводимость σ дается, как произведение плотности зарядов n , заряда и подвижности μ

$$\sigma = nq\mu. \quad (2.13)$$

Подвижность определяется групповой скоростью носителей, деленной на электрическое поле. Для транспорта в направлении x отношение времени релаксации будет определяться как

$$\mu = |q| \frac{\tau}{m_x}. \quad (2.14)$$

В других концепциях широко используется средняя длина свободного пробега носителей l_e , которая относится к времени релаксации и групповой скорости и как

$$l_e = v\tau \quad (2.15)$$

Теплопроводность K твердого тела является суммой двух компонент электронной теплопроводности K_E и решеточной теплопроводности K_L :

$$K = K_E + K_L \quad (2.16)$$

Электронная теплопроводность определяется числом Лоренца L_0 и через закон Видемана-Франца

$$K_E = L_0\sigma T \quad (2.17)$$

Для свободных электронов в вакууме $L_0 = (p^2/3)(K_B/q)^2$ и в твердых телах, в которых электроны взаимодействуют только упруго отражаясь от стенок.

Наконец коэффициент S чувствителен к деталям зонной структуры и в частности к низкой размерности. Однако имеются другие пути для изменений коэффициента Зеебека, которые не зависят от зонной структуры. Это выражение Мотта, использующее концепцию плотности состояний и функцию распределение Ферми. Общая электронная проводимость выражается через интеграл внутренней энергии, который изменяет функцию распределения Ферми, интегрируемая часть общей проводимости:

$$\sigma = \int_0^{\infty} \sigma(E) \left(-\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE. \quad (2.18)$$

Коэффициент Зеебека через Моттовский формализм выражается в виде

$$S = \frac{K_B}{q} \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} \sigma(E) \left(\frac{E - E_F}{K_B T} \right) \left(\frac{\partial f_0(E)}{\partial E} \right) dE \quad (2.19)$$

В системах, где статистика Ферми вырождена (металлы или сильно допированные полупроводники) моттовское уравнение (2.19) известно в более упрощенном виде

$$S = \frac{\pi^3}{3} \frac{K_B}{q} K_B T \left(\frac{d[\ln \sigma(E)]}{dE} \right)_{E=E_F}, \quad (2.20)$$

которое можно использовать при выражении проводимости через зонное состояние, локализованное состояние, прыжки или другие механизмы.

Возвращаясь, теперь к случаю зонной проводимости с помощью уравнения (2.4) можно показать, что допирование уровней в термоэлектрических материалах является оптимизированным. На рисунке 2.4 представлены данные по электрической проводимости и коэффициенту Зеебека, в предположении акустического фононного рассеяния ($\lambda = 0$) в зависимости от энергии Ферми носителей.

Плотность носителей увеличивается по мере того, как E_F увеличивается согласно уравнению (2.11). Константа K_L равная 2 Вт/мК использовалась при расчетах теплопроводности. На рис. 2.4 показана низкая плотность носителей, которая приводит к увеличению коэффициента Зеебека, и более низкой проводимости, что подтверждает версию о том, что при высокой плотности зарядов существует оптимальный уровень допирования, при котором величина ZT максимальна. Большинство результатов, представленных на рис. 2.4 показывают, что умень-

шение размерности в системе приводит к значительному увеличению максимума ZT .

Подсчеты сделаны при 300 К в предположении акустического фононного рассеяния ($\lambda = 0$) и анизотропной поверхностью Ферми с массой $m^* = 0,15 m_e$. Толщина квантовых стенок и диаметр квантовых проволочек $d = 2,5$ нм. Показаны величина первого размерно - квантового края субзоны E_i для 2 D системы и E_{ij} для 1 D системы. Энергия Ферми в каждой системе выбрана путем допирования максимума величины ZT и локального различия для разных размерностей. Для подсчета ZT , использовалась константа $K_L = 2$ Вт/мК.

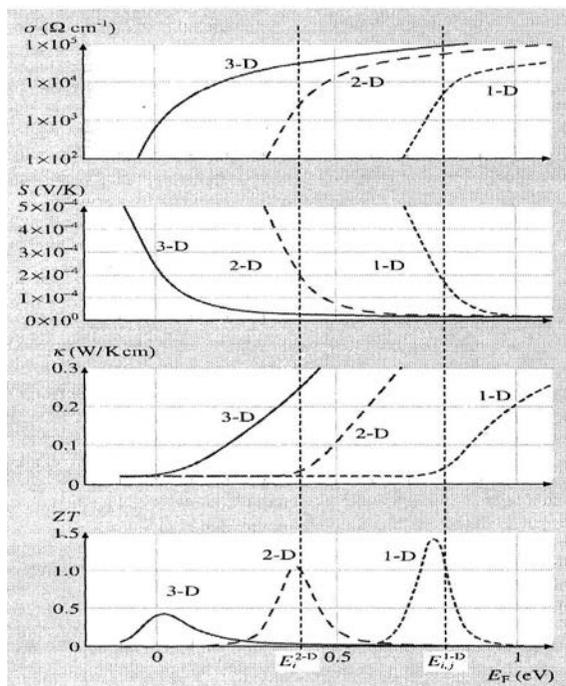


Рис. 2.4. Транспортные свойства 3 D (сплошная линия), 2 D (линия с длинными черточками), 1 D (короткие черточки) твердого тела в зависимости от энергии Ферми.

Дополнительный анализ влияния квантовых точек на термоэлектрические материалы сделал Харман. Он смоделировал твердое тело, как систему с локализованными пиками плотности состояний, что достигалось путем внедрения квантовых точек в термоэлектрический материал. Электроны путем диффузии перемещаются через материал под влиянием температурного градиента. Носители зарядов, следовательно, испытывают пространственные вариации, как за счет температурного градиента, так и за счет химического потенциала. При оптимальных условиях температурного градиента и потенциала пиков плотности состояний величина ZT достигала значений 10 при 300 К. Приборно оптимизированные подсчеты показали, что $ZT = 5$ достижима в очень специфических гетероструктурах, которые имеют слоистую структуру гетеропереходов интегрированных термоионников (ГИТ) охладителей.

Слабая локализация вне зоны проводимости

В выше используемых описаниях, мы представляли электрон как классическую частицу, имеющую длину свободного пробега l_e , которая длиннее волнового вектора, то есть $l_e \gg \lambda_c = 1/|K|$, где K – волновой вектор. Квантовая корреляция может быть использована в приложении к проводимости, когда эти условия не выполняются, то привлекаются представления о локализации Андерсона. В этом представлении для $T = 0$, каждый электрон становится локализованным в каждой точке проводника, до тех пор, пока не изменятся условия. При конечной, но низкой температуре проводимость уменьшается, и проводящий режим называют слабой локализацией. Проникновение волн, связанных электронов не блокируются дефектами. Волны могут огибать дефекты, и осуществляется механизм проводимости через квантовую механическую интерференцию, при-

водящую эти волны к интерференции на другой стороне дефекта.

Качественные особенности магнитосопротивления в 1D локализованных проволочках показаны на рис. 2.5. В Zn спин-орбитальное рассеяние слабее и слабо-локализованные эффекты приводят к отрицательному магнитосопротивлению. В Bi, где спин-орбитальное рассеяние сильное магнитосопротивление положительное и эффект называется антилокализацией.

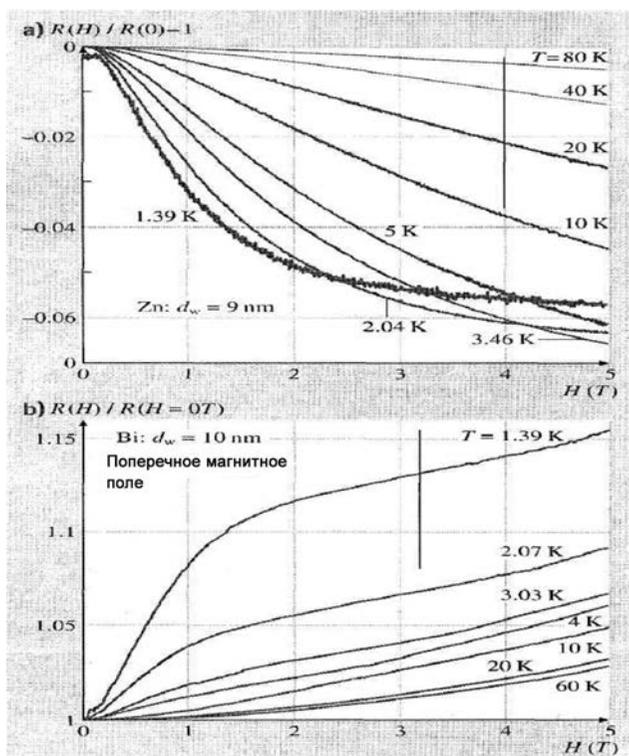


Рис. 2.5. Магнитопольевые зависимости сопротивления Zn(a) и Bi(b) нанопроволочек с указанными диаметрами в режиме слабой локализации.

В сущности магнитосопротивление насыщается в магнитном поле (вертикальная линия), равном кванту магнитного потока (флюксон), который находится внутри проволоочки (равен диаметру проволоочки). К тому же знак магнитосопротивления меняется в зависимости от локализации и антилокализации: когда спин - орбитальное рассеяние мало (как у Zn) магнитосопротивление отрицательно и превращается в положительное, когда спин - орбитальное рассеяние доминирует как это свойственно Bi .

Коэффициент Зеебека в системах со слабой локализацией по-прежнему описывается уравнением Мотта. Мы предполагаем простое квазиэмпирическое приближение, показанное на рис. 2.6 и 2.7. На рис 2.6 показана экспериментальная температурная зависимость электрического сопротивления в Zn проволочках. В низкоразмерных проволочках (4 нм) сопротивление следует закону $R(T) \propto T^{-\frac{1}{2}}$ в соответствии 1D и $p = 1$.

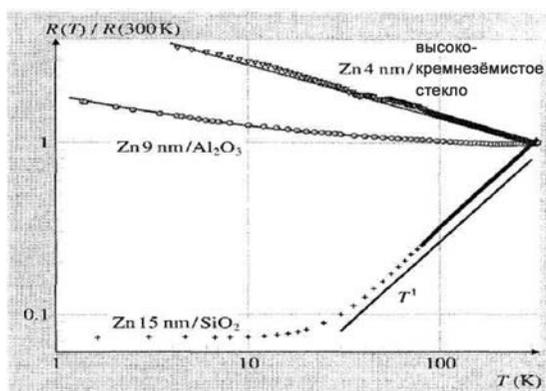


Рис. 2.6. Температурная зависимость сопротивления Zn нанопроволочек (нормализовано к 300 К) 15 нм проволочка ведет себя как металл. Сплошные линии, проведенные через экспериментальные точки для 4 нм и 9 нм проволочек, следуют закону $T^{-1/2}$, что соответствует 1D локализации.

Энергетическая зависимость проводимости является зеркальным отражением температурной зависимости $\sigma = \sigma_0 E^p$ для энергий с сверхкритических энергий $E_c = K_B T_c$, которая необходима чтобы определить температурный интеграл в двух областях. При низких температурах ($T < T_c$) механизм Мотта дает коэффициент Зеебека прямо пропорционален от T , в наклоне прямой зависимости от P . При высоких температурах ($T > T_c$) коэффициент Зеебека приходит к насыщению

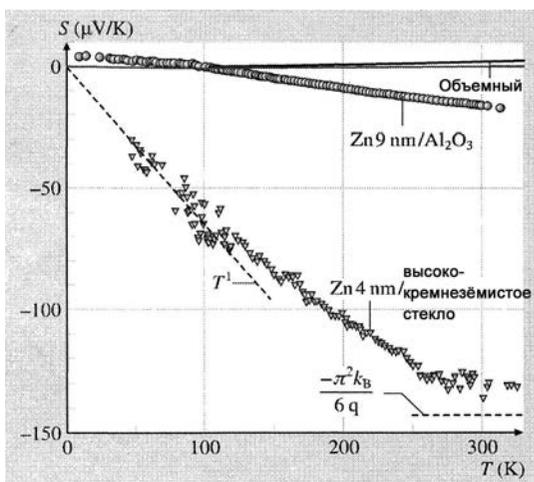
$$S = \left(-\frac{\pi^2}{3} \right) (K_B/q)(p/2).$$


Рис. 2.7. Температурная зависимость коэффициента Зеебека в Zn нанопроволочках.

Экспериментальные наблюдения коэффициента Зеебека, показанные на рис. 2.7 для 4 нм проволочек с этим значением согласуется достаточно хорошо. Коэффициент Зеебека на порядок увеличивается за счет свободных электронов (K_B/q) и коэффициент термоэлектрического превращения повышается в системах, где слабая локализация преобладает.

Транспорт фононов в низкоразмерных структурах

Большинство термоэлектрических материалов являются (вследствие допирования) вырожденными полупроводниками, где преобладает фононная теплопроводность, имеется решеточный член K_L , но электронной частью теплопроводности также нельзя пренебрегать. Проблема переноса тепла фононами в низкоразмерных системах имеет длинную и не простую историю и являлась объектом прекрасных обзоров [48]. Детальное рассмотрение проблемы теплопроводности в низкоразмерных системах позволило сделать следующие выводы:

1) теплопроводность уменьшается с уменьшением размерности системы;

2) теплопроводность имеет расходимость с приближением конечного размера системы вдоль свободного направления, то есть L в 1D системе. Расходимость теплопроводности с длиной L системы следует силовому закону $L^{1/3}$ в 1D системе и логарифмическая зависимость для 2D системы. Отсутствует расходимость в 3D системах. Численное моделирование подтверждает эти выводы.

Классическая Больцмановская модель для транспортных свойств одномерной проволоки может быть описана как решеточная теплопроводность, которая является произведением удельной теплоемкости c , фононной скорости v_ϕ и средней длиной пробега фононов l_ϕ по аналогии с кинетической теорией газов

$$K_L = \frac{1}{2} c v_\phi l_\phi = \frac{1}{2} c v_\phi^2 \tau_\phi, \quad (2.21)$$

где τ_ϕ – время релаксации фонона.

Это простое Больцмановское уравнение необходимо разделить на различные моды, каждая из которых имеет различ-

ные механизмы рассеяния. В наноструктурах физические размеры подобны фоновой длине волн этих мод, нормальных мод при колебаниях и зависят от геометрии структуры. Проблема становится практически неразрешимой при различных теоретических предположениях.

Основой самого последнего приближения переноса тепла в 1D системах является подход, используемый Ландау (формализм Ландау). В этом представлении 1D система ведет себя как фоновый волновой поток, связанный с двумя тепловыми резервуарами. Волновые флюиды состоят из конечного числа фоновых мод. Система может быстро обрываться в условиях 1D для переноса тепла только при температурах значительно ниже, чем термический волновой вектор $K_B T / \hbar \omega$, где ω – фоновая угловая частота, которая меньше, чем смещение между нормальными модами колебаний в фоновом волновом потоке. Когда эти условия выполняются, имеется только четыре моды в 1D звене атомов, одна дилатационная (растяжение), одна скручивающая и две колебательные моды. В частности для 1D системы имеет место аннулирование погашение между плотностью состояний и групповой скоростью моды. Трансмиссионный коэффициент между резервуарами и звеном также становится равным единице и тепловой кондактанс G_T становится квантовым и равным не зависимой фоновой проводимости материала q_0 :

$$G_T = q_0 = \frac{\pi^2}{3} \frac{K_B^2 T}{h} = 9,456 \times 10^{-31} \text{ Вт} \left[\frac{\text{Вт}}{\text{К}} \right]. \quad (2.22)$$

Экспериментальное доказательство существование этой квантовой теплопроводности дано в статье [49] для нитрида кремния N_4Si толщиной 60 нм и шириной с 200 нм каналом. Температурные зависимости теплопроводности коротких 1D систем собраны на рисунке 2.8. Наблюдается стан-

дартный вид теплопроводности в твердых телах описываемый законом T^3 при сравнимых температурах.

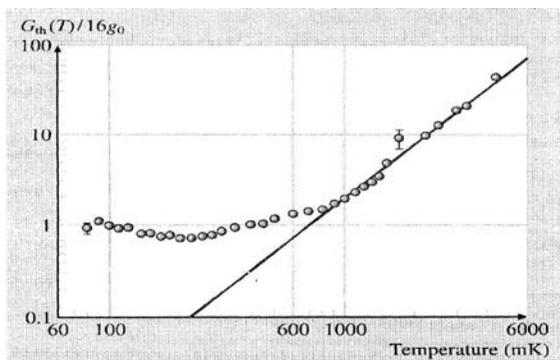


Рис. 2.8. Температурная зависимость 1D фононной теплопроводности нитрида кремния толщиной 60 нм в виде волновых флуидов содержит ниже 80 мК только 16 мод колебаний. Теплопроводность в квантовых представлениях выражается в виде T^{-1} при более высокой температуре.

2.3 Одноразмерный термоэлектрический транспорт в квантовых проволочках. Нанопроволочки висмута

Висмут (Bi) практически очень удобный материал для изучения транспортных свойств в объектах нанометрового масштаба. Элементарный висмут является лучшей структурой, чем соединения или сплав, вследствие простоты приготовления его в виде нанообъектов. Малая эффективная масса электронов в висмуте является результатом большой де Бройлевской длины волны электрона. Высокая подвижность обеспечивает большую длину свободного пробега электронов. Когда материал находится в виде нанопроволочек размерное квантование зонной структуры Bi, приводит к значительной сингулярности в плотности электронного состояния как это показано на рисунке 2.3. Наличие сингулярностей приводит к сильной зави-

симости плотности электронных состояний (ПЭС) от энергии. Таким образом, производная по энергии от электрической проводимости σ становится большой (рис. 2.4), что приводит к возрастанию эффекта Зеебека S через формулу Мотта (2.19, 2.20). Полный расчет выполнен в [53]. В случае Bi имеются дополнительные особенности. Висмут является полуметаллом с зоной проводимости и валентной зоной, которые перекрываются на 38 мэВ при 4 К. Эффекты размерного квантования повышают энергию как электронной, так и дырочной зоны. В результате в проволочке Bi с постепенно уменьшающимся диаметром, во-первых, уменьшается область перекрытия зон, затем она становится нулевой в нанопроволочках диаметром порядка 50 нм и, наконец, при дальнейшем уменьшении диаметра образуется энергетическая щель между зонами. Таким образом, мы имеем размерно-квантованное превращение полуметалла в полупроводник. Энергия запрещенной зоны полупроводникового висмута увеличивается по мере того, как диаметр проволочки d уменьшается примерно по закону как d^2 . Такой полупроводник должен иметь согласно [53] $ZT = 2$ при 77 К с диаметром висмутовой проволочки $d = 10$ нм. Если $d = 5$ нм, то $ZT = 6$. Оптимальное значение ZT достигается тогда, когда материал содержит 10^{18} см^{-3} носителей заряда. Оптимальное значение ZT очень чувствительно к уровню легирования, когда уровень энергии Ферми полностью локализован около одной точки и непрерывен в спектре ПЭС. Беспорядок будет уменьшать ZT . Во-первых, беспорядок будет стремиться подавить непрерывность ПЭС и таким образом уменьшить S . Во-вторых, локализованные эффекты будут взаимодействовать с размерно-квантовыми эффектами, уменьшая σ и влияя на S . Все эти эффекты становятся более ярко выраженными по мере того, как уменьшается диаметр нанопроволочки.

Кратко опишем технику приготовления нанопроволочек висмута. Нанопроволочки выращиваются в порах материалов, имеющих хорошую электрическую изоляцию. Для нанопрово-

лочек висмута используются изоляционные материалы четырех типов.

1. Анодный Al_2O_3 выращенный на алюминии с порами диаметром от 200 до 7 нм, ориентированными параллельно или перпендикулярно плоскости анодной пленки.

2. Пористый Al_2O_3 , состоящий из зерен со случайной ориентировкой. Размер пор 9 нм.

3. Пористый SiO_2 , силикагель также в виде малых зерен с порами диаметром 15 нм и случайной ориентировкой в зерне.

4. Поры в викоровом стекле ($> 95\% \text{SiO}_2$) диаметром 4 нм и случайно ориентированные.

Для выращивания висмутовых нанопроволочек в порах используются три различных способа:

- 1) электрохимическое осаждение;
- 2) инъекция жидкого Вi при высоком давлении;
- 3) выращивание из газофазного пара.

Все три способа приводят к выращиванию нанопроволочек с высокой кристалличностью. Нанопроволочки являются монокристаллами с преимущественной ориентацией в направлении $[0112]$ для нанопроволочек, приготовленных газофазным методом. Этот метод вполне приемлем для получения нанопроволочек из материалов с высокой упругостью паровой фазы, таких как Вi, Sb и Zn. Эта технология дает очень низкую плотность дефектов в нанопроволочках. Техника для парофазного осаждения показана на рис. 2.9. Более тонкие капилляры можно создать следующим путем: известно, что многие основы пористых материалов коммерчески доступны и известны как хорошие сублиматоры. В этом случае основной материал располагается в вакуумной камере, в которой испаряется в виде металлического пара и затем абсорбируется как вода в атмосфере. Металлический пар входит внутрь пор. Затем пористый материал вместе с паром охлаждается и металлический пар, находящийся внутри пор затвердевает в виде нанопроволочки. Более детально процесс получения нанопористой структуры с внедренными нанопроволочками показан на рис. 2.9.

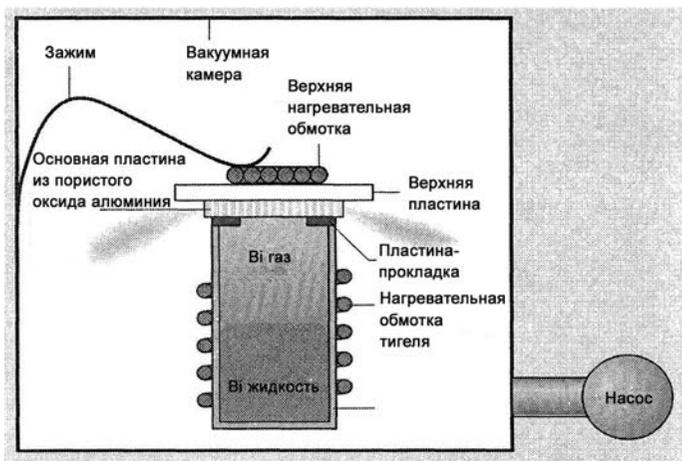


Рис. 2.9. Газофазное изготовление нанопроволок, внедренных в материал пористой матрицы.

Процедура процесса получения следующая: откачанная крионасосом камера, где в верхней части на специальной пластине располагается основная масса материала, периодически нагревается, чтобы обеспечить сублимацию. Камера откачивается до вакуума 10^{-8} Торр. Нагрев сублимируемого материала осуществляется резистивным способом. Чтобы освободиться от газа, находящегося в порах, пористый материал нагревается до $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следующая ступень – это нагрев пористого и основного материала до $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ в случае использования Zn до $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ при использовании таких материалов как Bi и Sb. Металлический пар заполняет поры при наличии вакуума в пористом материале. Процесс заполнения пор продолжается несколько минут при градиенте температуры между верхней и нижней частью пористой пластины, которая заполняется металлическим паром. Процесс завершается в случае полного заполнения пор металлом.

Образцы, приготовленные, как описано выше являются макроскопическими наноккомпозитами. Они могут братья руками и считаются объемными структурами.

На рис. 2.10 а представлена картина сканирующей электронной микроскопии компонентов Вi в анодированной структуре Al_2O_3 с нанопроволочками висмута диаметром 200 нм и б) SiO_2 с порами $d = 15$ нм, которые заполнены случайной сеткой висмутовых нанопроволочек. Некоторые нанопроволочки прорастают из зерен.

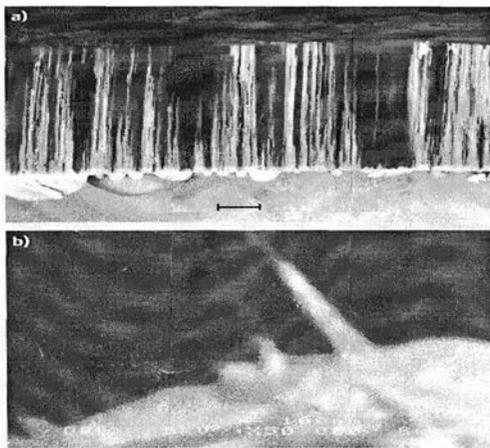


Рис. 2.10 Сканирующее электронное изображение нанопроволоки Вi в Al_2O_3 (а). Диаметр проволоки 200 нм. Масштабный отрезок 10 мкм. Изображение нанопроволоки Вi в SiO_2 (б). Диаметр проволоки 15 нм. Масштабный отрезок 100 нм.

Анодированная окись алюминия является пластиной толщиной 50 мкм, в которой поры упорядочены и проникают насквозь как это видно из рис. 2.10 а. Поры в SiO_2 расположены в зернах (рис.2.10 б) и видны в виде темных точек. Из некоторых пор выросли висмутовые нанопроволочки, которые находятся за пределами зерна. Образцы для измерений, помещаются

в обычных криостатах, где измеряется электрическое сопротивление, магнитосопротивление, коэффициент Зеебека и теплопроводность. Появляется возможность оценить электрическое сопротивление, так как нанопроволочки соединены между собой в композите. Однако невозможно изменить поперечное сечение нанопроволочек и удельное электрическое сопротивление. Поэтому опубликованы только нормированные к комнатной температуре величины, величина магнитосопротивления нормирована к сопротивлению в нулевом магнитном поле и при той же самой температуре. То же самое сделано с теплопроводностью. На рис. 2.11 представлены температурные зависимости нормированных сопротивлений различных нанопроволочек в анодных Al_2O_3 , SiO_2 различных диаметров. Наблюдается различный ход кривых.

1. Объемный висмут имеет положительный наклон dR/dT потому, что плотность электронов и дырок увеличивается почти на порядок при изменении температуры от 70 до 300 К в полуметаллах. Фонон ограниченная подвижность уменьшается с температурой почти по закону T^{-4} , проволоочки диаметром 200 и 70 нм также являются полуметаллами. Они имеют $dR/dT > 0$ ниже 100 К, где плотность носителей повышается с повышением температуры и наблюдается отрицательный температурный коэффициент подвижности, даже, когда рассеяние на проволочных границах доминирует при температуре выше 100 К температурная зависимость плотности зарядов доминирует, в то время как подвижность много меньше (слабее, чем в объемном Bi).

2. Нанопроволочки с диаметром $d_w < 50$ нм имеют $dR/dT < 0$ в той температурной области, где плотность зарядов зависит от температуры во всей области температур исследования. Такое положение является доказательством перехода металла в полупроводниковое состояние при $d = 50$ нм. Висмутовые нанопроволочки с диаметром $50 < d < 9$ нм, внедренные в Al_2O_3 при высоких температурах, активируются, и сопротивление их измеряется по ниже следующему закону

$$R(T) = R_0 \exp(-E_q/KT) . \quad (2.23)$$

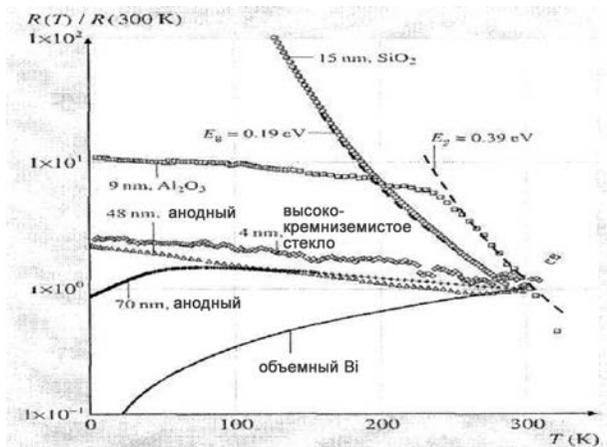


Рис. 2.11. Температурная зависимость $R(T)/R(300\text{ K})$ нанопроволок Bi различных диаметров. Проволоки изменяют свойства от полуметаллических ($d > 50\text{ нм}$) до полупроводниковых ($d < 50\text{ нм}$). Для полупроводниковых пленок указаны значения ширины запрещенной зоны.

Величина энергии активации E_q очень хорошо совпадает с подсчитанной величиной ширины запрещенной зоны в висмутовых нанопроволочках по мере уменьшения диаметра нанопроволочки. Расчет величины энергии активации E_q и сравнение с подсчитанными величинами энергии запрещенных зон в висмутовых нанопроволочках различного диаметра показывает, что чем тоньше диаметр нанопроволочки, тем больше ширина запрещенной зоны.

3. По мере уменьшения диаметра нанопроволочки или понижения температуры к нулю сопротивление резко уменьшается по закону $T^{-1/2}$, что указывает на действие эффектов локализации. Локализационные эффекты оказывают влияние на маг-

нитосопротивление. Они также присутствуют в нанопроволочках Sb и Zn.

Абсолютная величина термоэдс в различных по диаметру нанопроволочках Вi представлена на рис. 2.12.

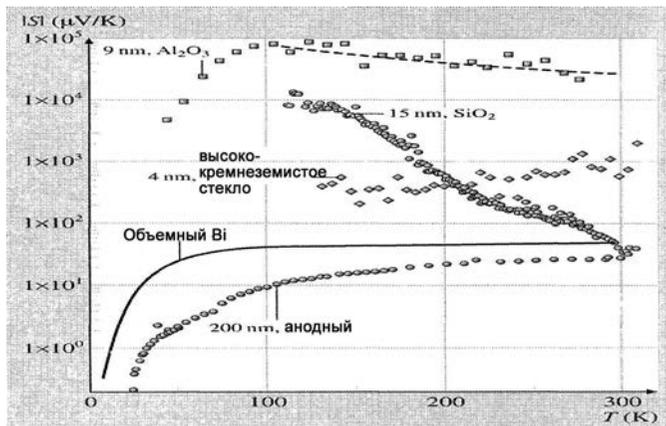


Рис. 2.12. Температурная зависимость абсолютного значения коэффициента Зеебека нанопроволок Вi различного диаметра.

Нанопроволочки Вi диаметром 200 нм ориентированные в Al_2O_3 были использованы для измерения эффекта Шубникова де Гааза при 4,2 К. Наблюдались осцилляции, которые показывали разделение электронов и дырок на поверхности Ферми и в проводящей и валентной зонах. Было подсчитана часть электронов и дырок, которые участвуют в термоэлектрической энергии. Подсчеты показали прекрасное совпадение рассчитанных и измеряемых величин.

Абсолютная величина термоэлектрической энергии в полупроводниковых висмутовых нанопроволочках на много повышается по сравнению с металлическими нанопроволочками того же диаметра. Температурная зависимость 9 нм проволоки Вi следует закону T^{-1} при высоких температурах, как и

ожидалось для собственных полупроводников, но термоэдс уменьшается при низких температурах. Наблюдаемые закономерности находятся в согласии с теорией, которая связывает повышение термоэдс с квантовыми размерными эффектами, с тем же самым механизмом, который приводит к образованию энергетической ширины запрещенной зоны в висмутовых нанопроволочках.

Нанопроволочки Bi , в которых сопротивление следует закону $T^{-\frac{1}{2}}$ и в которых важны эффекты локализации, в проволочках диаметром 4 нм и 9 нм при низких температурах термоэдс сильно уменьшается по сравнению с полупроводящим состоянием. Теплопроводность измерялась в нанопроволочках Bi и Zn . На рис. 2.13 зависимости теплопроводности от температуры.

Теплопроводность объемного висмута показана на правой координатной оси.

Экспериментально наблюдаемая зависимость теплопроводности, начиная от комнатной температуры, уменьшается по мере охлаждения и следует закону T^n , где $n = 1,2 - 1,4$. В противоположность теплопроводности объемного висмута, у которого фонная теплопроводность доминирует, наблюдается совершенно необычная теплопроводность в области низких температур.

В Zn нанокompозитах точно также как и Bi нанокompозитах наблюдается обычная температурная зависимость. Эти два наблюдения заставляют предполагать, матрица Al_2O_3 проводит тепло даже в том случае, когда проводимость висмута на два порядка больше, чем стеклов при комнатной температуре.

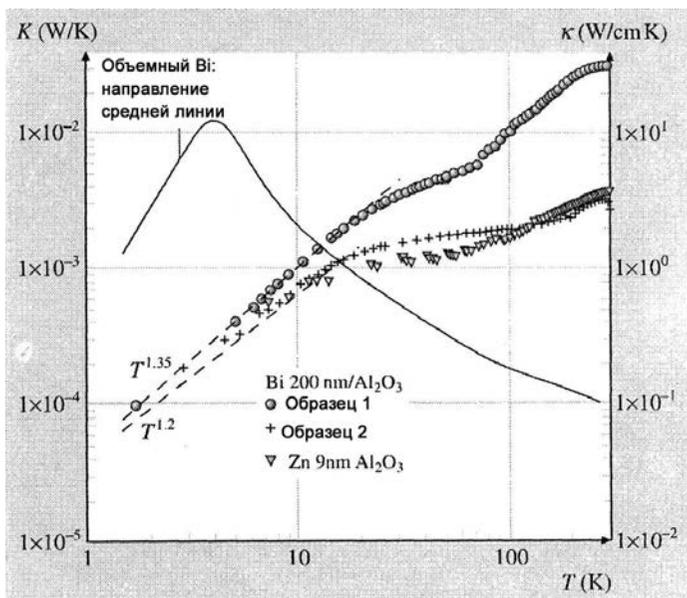


Рис. 2.13. Температурная зависимость теплопроводности двух образцов: 1) нанопроволочки Bi толщиной 200 нм, внедренные в ориентированные поры анодного Al_2O_3 ; 2) анопроволочки Zn диаметром 9 нм со случайной ориентировкой в Al_2O_3 (левая ординатная ось).

Выводы: имеется вполне ощутимое согласие между экспериментальными данными и теоретическими расчетами для нанопроволочных висмутовых систем. Обнаружены оптимальные размеры диаметра нанопроволочек Bi (около 9 нм), где важную роль играет квантоворазмерный эффект. Но по мере уменьшения температуры термоэдс уменьшается, тогда, как сопротивление растет. Вполне возможно, что это связано наличием локализованных дефектов.

Доказательство наличия локализованных дефектов следует из измерения магнитосопротивления. Следовательно, теплопроводность висмутовых и цинковых нанопроволочных систем является преобладающей через пористый материал осно-

вы. Сопоставляя факты, такие как низкую электропроводность, потому что только несколько нанопроволочек связаны электрически между собой, тогда как все остальные пути изолированы пористой матрицей, термоэлектрическая добротность таких систем очень низка.

2.4 Квази - нуль размерные системы, твердые тела, содержащие квантовые точки

Известно, что упругие напряжения могут приводить к росту самоорганизованных упорядоченных квантовых точек на межфазной границе раздела в решетках несопадающих границ тонких пленок. Эта техника была успешно использована на халькогенидах, в которых были выращены квантовые точки, размер которых отличался не более, чем на 2 % в тонком 4 мкм слое PbTe на подложке Si (111). Эти знания были использованы для оптимизации термоэлектрических материалов и квантовые точки были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) структуры PbTe/PbSe_{1-x}Te_x. Квантовые точки, выращенные в суперрешетке (КТСР), показаны на рис. 2.14, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. С обычной точки зрения эти КТСР могут быть интерпретированы как основа PbTe в которой квантовые точки введены периодическим путем в трех различных направлениях. Систематическое наблюдение за процедурой роста привело к чрезвычайно большому повышению ZT и совсем недавно к величине ZT, превышающей 3 при комнатных температурах [54]. Это может считаться одним из значительных достижений технологии термоэлектричества.

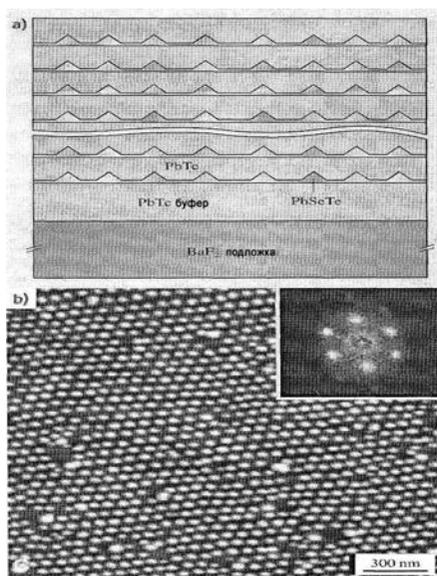


Рис. 2.14 Схематическая структура (а) и сканирующее электронное изображение (б) квантовых точек в PbTe, выращенных в суперрешетке.

В таблице 2 представлены свойства n - и p - типа КТСП и их дополнительно необработанных материалов.

Измерения были получены, когда ток проходил в плоскости пленки на свежеполученных пленках и таким образом, данные вполне достоверны. Имеется два механизма, которые приводят к повышению ZT. Теплопроводность в n - типа PbSeTe/PbTe КТСП составляет 0,58 – 0,62 Вт/мК. По закону Видемана-Франца была определена величина K_e - электронная составляющая теплопроводности $K_e = 0,33$ Вт/мК. Эта величина оказалась очень низкой для Sn, содержащего КТСП. Решеточная теплопроводность эквивалентного сплава на основе Sn равна 1,25 Вт/мК. Теплопроводность квантовых точек при 300 К уменьшается в четыре раза. Подвижность электронов подобна материалу очень низким допирование и составляет по-

рядка $1000 \text{ см}^2/\text{В сек}$ при плотности зарядов 10^{19} см^{-3} . Следовательно, КТСР структура уменьшает электронную подвижность в три раза так, что приводит к повышению отношения m/K_L . Это и есть первый механизм, через который квантовые точки увеличивают ZT.

Таблица 2.1

Образцы	ZT	S	n, p	μ	ρ	E_g
		мкВ/ К	10^{19} см^{-3}	$\text{см}^2/$ $\text{В}\cdot\text{с}$	10^{-3} Ом $\cdot\text{см}$	мэВ
n - типа (Bi - допир. $\text{SbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$)	0.6	-219	1.2	370	1.4	
n - типа (Bi - допир. $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$)	0.3	-208	1.1	300	1.9	
n - типа (Bi - допир. $\text{Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}$ $\text{Se}_{0,02}/\text{PbTe}$)	0.6	-228	1.3	320	1.5	120
n- типа (Bi - допир. $\text{Pb}_{0,84}\text{Sn}_{0,16}\text{Se}_{0,098}$ $\text{Te}_{0,002}/\text{PbTe}$)	2.0	-241	0.89	540	1.3	170
p- типа (Tl - допир. $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$)	0.8	248	0.27	440	5.3	
p- типа (Tl - допир. $\text{PbSe}_{0,98}\text{Te}_{0,02}/\text{PbTe}$)	0,9	165	1.8	260	1.3	

Второй механизм вводится через энергетический фактор. Рис. 2.15 показывает абсолютную величину коэффициента Зеебека образцов, описываемых в таблице 2 в зависимости от плотности зарядов (сплошная линия и аналогичные данные для образцов, открытые кружки). Термоэнергия значительно повышается в КТСР по сравнению с объемными образцами с одинаковым уровнем допирования. Физический механизм, который приводит к возрастанию ZT, пока не ясен, хотя существуют теоретические расчеты.

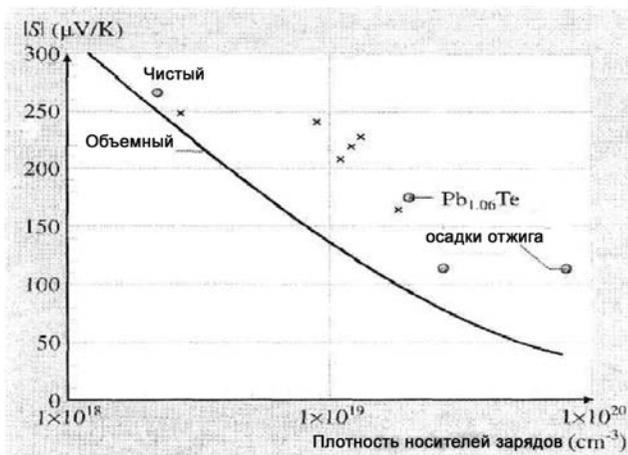


Рис. 2.15. Зависимость коэффициента Зеебека PbTe от плотности зарядов для типичного объемного PbTe (сплошная линия). Данные Хармана, полученные для квантовых точек в сверхрешетках PbTe (крестики).

Чтобы расширить область низкоразмерного термоэлектричества, сделать его экономически выгодным, нужно такие материалы производить килограммами и даже тоннами. Нужны термоэлектрические материалы, которые могут самоорганизовываться. Недавно было показано, что $\text{AgPb}_m\text{SbSe}_{2+m}$ объемные сплавы имеют $ZT = 2,1$ при 800 К также, содержат наномасштабные включения.

Наноразмерные включения в объемных твердых телах

Некоторые другие объемные материалы, содержащие нанометровые включения, приводили к любопытным результатам: например, увеличение коэффициента Зеебека наблюдалось в композите CoSb_3 / фуллерены, а также в синтезированных

PbTe имеются наномасштабные включения размером до 30 нм, которые являются свинцом. Как известно свинец при $T = 7,2$ К переходит в сверхпроводящее состояние. Спаривание электронов осуществляется через границы зерен в обычном сплаве PbTe. Возможными причинами повышения коэффициента Зеебека являются:

- 1) увеличение плотности состояний в наноразмерных включениях;
- 2) необычные механизмы рассеяния зарядов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пионерская работа Хармана о квантово-точечных сверхрешетках экспериментально доказала, что низкоразмерные структуры могут улучшать термоэлектрическую добротность и возможно в обычных 3D твердых телах. Используя, низкоразмерные структуры создаются новые технологии обработки, которые приводят к слабому взаимодействию между собой транспортных параметров, таких как термоэлектрическая добротность, теплопроводность и коэффициент Зеебека. В низкоразмерных структурах работают два механизма: решеточная теплопроводность уменьшается и энергетический фактор увеличивается через увеличение плотности состояний или через энергетическую зависимости от рассеяния. Мы приходим к заключению, что технология увеличения термоэлектрической добротности – это создание внутри объемного материала низкоразмерных систем, которые самоорганизуются в виде квантовых точек или нанопроволочек.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Novoselov K.S. et.al. // Proc. Natl. Acad. Sci Usa. - 2005. - Vol. 102. - P. 10451 – 10453.
2. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666 – 669.
3. Лозовик Ю.Е., Меркулова С.П., Соколик А.А. Коллективные электронные явления в графене // УФН. - 2008. – Т. 178. - № 7.- С. 757 - 776
4. Морозов С.В., Новоселов К.С., Гейм А.К. Электронный транспорт в графене // УФН. – 2008. – Т. 178. - № 7.- С. 776 - 780.
5. Bunch J. S. et al. Nano Lett. 5, 287, 2005.
6. Y. Hernandez et al. Nature Nanotechnology 3, 563, 2008.
7. Rollings E. et al. J. Phys. Chem. Solids 67, 2172, 2006.
8. А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.А. Лаврентьев, С.П. Лебедев и др., ФТТ, 2009, т.51, вып. 4. с. 783 – 786.
9. А.А. Лебедев, И.С. Котоусова, А.А. Лаврентьев, С.П. Лебедев и др., ФТТ, 2010, т.52, вып. 4. с. 799 – 805.
10. И.В. Макаренко, А.Н. Титков, Z. Waqar, Ph. Dumas, E.B. Рутьков, Н.Р. Галь, ФТТ, 2007, т. 49, вып. 2, с. 357 – 363.
11. И.А. Няпшаев, И.В. Макаренко, А.Н. Титков, А.В. Тюрнина, А.Н. Образцов, ФТТ, 2009, т. 51, вып. 5, с. 997 – 1002.
12. А.М. Shikin, D. Farias, K.H. Rieder. Europhys. Lett., 44, 1998. p. 44.
13. А.Г. Стародубов, М.А. Медвецкий, А.М. Шишкин, В.К. Адамчук. ФТТ, т. 46, вып. 7, 2004, с. 1300 - 1308.
14. А.М. Шишкин, В.К. Адамчук, Р.Х. Ридер ФТТ, т.51, вып. 11, 2009, с.2256 – 2260.
15. F. Parvizi, D. Teweldebrhan, S. Ghosh, I. Calizo, A.A. Balandin, H. Zhu, R. Abbaschian, UCR, 2008, p. 1 – 11.
16. Zhong-Shuai Wu, Wencai Ren, Libo Gao, Bilu Liu, Chuanbin Jiang, Hui-Ming Cheng, Carbon, v. 47, 2009, p. 493 – 499.

17. S.R.C. Vivekchahd, C. Sekhar Rout, K.S. Subrahman-
yam et al. *J. Chem. Sci.*, v. 120, № 1, 2008, p. 9 – 13.
18. Новиков В.Г., Кирик С.А. Актуальные проблемы фи-
зики твердого тела: сб. докладов международной науч. конф.
Минск, т. 1, 2009, с. 303 – 305.
19. Elias D.S., Nair R.R., Mohiddin T.M. J. et al. *Science*,
2009, v. 323, p. 610.
20. Л.А. Опенов, А.И. Подливаев. Письма в ЖТФ, 2010,
том 36, вып. 1, с 69 – 75.
21. Y. Miura, H. Kasai, A. Dino, H. Nakanishi, T. Sugimoto.
J. Phys. Soc. Of Japan, v. 72, № 5, 2003, p. 995 – 997.
22. Stankovich S, Dikin D. et al. *Nature letters*, 2006, v. 442,
20 July, p. 282 – 286.
23. Kovtyukhova N.J. et al. *Chem. Mater.* v. II, 1999, P. 771
– 778.
24. Cassagneak T. Guerin F. Fendler F. H. Lanmuir, v. V,
2000, p. 1318 – 1324.
25. Hirata M., Goton T. Ohba M. *Carbon*, v. 43, 2005, p. 503
– 510.
26. Srabo T. Szezi A. Dekany J. *Carbon*, v. 43, 2005, p. 87 –
94.
27. Buch J.S. et al, Electromechanical resonators from sus-
pended sheets. *Science*, 315, 2007, p. 390-393.
28. Garsia – Sanchez D. et al. *NanoLett.*, 8, № 5, 2008, p.
1399 – 1403.
29. Changyao. Chen, Sami Rosenblatt, Kirill I. Bolotin et al.
Nature nanotechnology, v, 4, № 12, 2009, p. 861 – 867.
30. Т.Л. Макарова. Физика и техника полупроводников,
2004, том 38, вып. 6, с. 641 – 664.
31. Marsh H/ *Activated Carbon compendium*. Amsterdam:
Elsevier Science, 2001, p. 300.
32. А.М. Зиатдинов. Вестник ДВО РАН, 2006, № 5, стр.
57-64
33. Niimi Y., Matsui T., Kambara H. et al. *Appl.Surf. Sci.*,
2005, v. 241, № 1, p. 43-48

34. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T. et al. Phys. Rev. B., 2005, v.71, № 143406, p. 1-4.
35. А.А. Золотухин, А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.О. Устинов. Письма в ЖТФ, 2003, том 29, вып. 9, с. 58-63.
36. А.В. Тюрнина, А.А. Золотухин, А.Н. Образцов. Письма в ЖТФ, 2006, том 32, вып. 17, с. 1-6.
37. R. Dubrovsky, V. Bezmelnisyn, Yu. Sokolov. Carbon, 2005, v.43, is. 4, p. 796 – 802.
38. И.В. Золотухин, И.М. Голев, С.А. Солдатенко, А.В. Усков, А.В. Нефедов. Структура, морфология и проводимость нанографитов, полученных при распылении графита в электрической дуге. Нанотехника (в печати).
39. А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.И. Бороник, С.В. Кащев. ЖЭТФ, 2001, том 120, вып. 4(10), стр. 970 – 978.
40. А.Н. Образцов, А.П. Волков, И.Ю. Павловский и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 1999, с. 381.
41. Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, В.М. Стяпшин. Письма в ЖТФ, 2006, том 34, вып. 11, с. 81-87.
42. Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко. Письма в ЖТФ, 2004, том 30, вып. 17, с. 88-94.
43. Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов. Известия вузов. Приборостроение, 2006, том 49, № 9, с. 33-37.
44. Г.М. Михеев, Р.Г. Зонов, А.Н. Образцов, Ю.П. Свирко. Письма в ЖТФ, 2009, том 35, вып. 19, с. 44-52.
45. В.А. Александров. Журнал технической физики, 2009, том 79, вып. 3., с. 84 – 88.
46. Лозовик Ю.Е., Огарков С.Л., Соколик А.А. ЖЭТФ, 2010, т. 137, вып. 1, с. 57 – 66.
47. Ратников П.В. Письма в ЖЭТФ, 2009, т. 90, Вып. 6, с. 515 – 520.
48. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J. and Ruoff R.S. Nano letters, 2008, i. 8, № 10, p. 3498 – 3502.
49. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 47, 12727 - 31 (1993).

50. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Phys.Rev. B 47, 16631 - 4 (1993).
51. D.G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson et al. J. Appl. Phys. 93, 793 - 818 (2003).
52. K. Schwab, E.A. Henrickson, J.M. Worlock, M.L. Roukes Nature (London) 404, 974 (2000).
53. Y.-M. Lin, X.X. Sun, M.S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 62, 4610 (2000).
54. J.P. Heremans, C.M. Thrush, Y-M. Lin, S.B. Cronin, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, J.F. Mansfield Phys. Rev. B 61, 2921-2930 (2000).

Часть II ГРАНУЛИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК ВВЕДЕНИЕ

В самом общем случае композиционным материалом считается материал, который обладает следующей совокупностью признаков:

- не встречается в природе, а создан искусственно;
- состоит из двух или более компонентов (фаз), принципиально различающихся как по химическому составу, так и по физическим характеристикам и разделенных четко выраженной межфазной границей (это очень важный момент, поскольку он подчеркивает, что фазы не смешиваются друг с другом, взаимно не растворяются и не формируют какое-либо соединение);
- его свойства определяются каждым из его компонентов, которые в связи с этим должны присутствовать в материале в достаточно больших количествах (больше некоторого критического содержания);
- обладает такими служебными свойствами, которых не имеют его компоненты, взятые в отдельности;
- является неоднородным в микромасштабе и однородным в макромасштабе.
- состав, форма и распределение компонентов «запроектированы» заранее.

Теперь представим себе, что размеры каждого отдельного фазового включения композиционного материала не превышают нескольких нанометров. Очевидно, что такой материал будет называться наноконпозиционным. Особый интерес представляют наноконпозиции, объединяющие в себе практически противоположные по свойствам фазы: металлическую и диэлектрическую. Действительно, первая фаза является проводником, может быть ферромагнетиком, и, как правило, достаточно пластична. Вторая фаза – изолятор, не обладающая никаким корпоративным магнетизмом и, как правило, характеризующаяся высокой твердостью и хрупкостью. Сочетание таких

фаз предопределяет появление в композитах физических свойств, невозможных в обычных гомогенных системах. Кроме того, наноразмерность фаз композитов обуславливает наличие в них квантовых эффектов, что проявляется в ряде макроскопических эффектов, наиболее интересным из которых является туннельное магнитосопротивление.

Поразителен способ получения нанокомпозитов - разделение на фазы и оформление металлической фазы в виде наночастиц (наногранул) происходит в результате процессов самоорганизации (самосборки) при одновременном осаждении атомов композита из газовой фазы на подложки. Нет никакой необходимости в сложном и дорогом оборудовании – достаточно обычной напылительной техники, грамотного подбора режимов распыления мишеней и осаждения материала и, конечно, знания «секретов» выбора компонент. Сравнительная технологическая простота и гибкость метода получения позволяет формировать композиты с различным соотношением фаз, влияя тем самым, на их свойства.

Нанокомпозиты являются объектом пристального изучения, ведутся поиски новых областей их применения и методов формирования структур с определенными свойствами. В данном разделе будут рассмотрены электрические, магнитные и магнитотранспортные свойства этих уникальных материалов.

1. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Основной особенностью, определяющей всю совокупность необычных физических свойств нанокompозитов, является то, что они представляют собой гетерогенные (двухфазные) твердотельные среды, причем, размеры отдельного фазового включения обычно находятся в интервале 1 – 8 нм (отсюда следует и характерное название таких материалов – нанокompозиты). Нанокompозиты формируются из двух фаз, радикально отличающихся друг от друга по своим свойствам: одной фазой нанокompозитов является металл или металлический сплав, другой фазой – диэлектрик. Фазы эти не смешиваются и, соответственно, не растворяются друг в друге, разделены четкой межфазной границей и определяют макроскопические свойства материала, отличные от свойств каждой фазы, взятой в отдельности. Изначально материалы подобного типа (композиция металла и диэлектрика) носили название *cermets* и в основном использовались как резисторы, поскольку обладали высокими значениями электросопротивления и низкими значениями температурного коэффициента электросопротивления. Первые сообщения о получении таких материалах появились в конце 60-х, начале 70-х годов прошлого столетия и к середине 70-х годов были сформулированы основные представления о структуре, магнитных и электрических свойствах таких искусственно созданных сред.

Отличительной чертой нанокompозитов является тот факт, что технология получения этих материалов позволяет менять объемную долю каждой фазы в очень широких пределах (практически от 0 до 1). Вследствие этого в нанокompозитах можно выделить три концентрационные области, значительно различающиеся по своей морфологии: условно их можно назвать «диэлектрическая» область, «металлическая» и переходная. На рис. 1.1 и рис. 1.2 показаны электронные микрофото-

тографии, полученные от композитов систем Pt-SiO₂ и Au-Al₂O₃ с различной объемной долей металлической фазы.

Темные области на фотографиях соответствуют металлической фазе, в то время как светлые области образованы той частью электронного пучка, которая прошла через диэлектрическую среду. Металлические включения в композитах сформированы из более тяжелых элементов, и поэтому поглощение электронного пучка в этих областях материала выше, чем в диэлектрических, соответственно и экспонирование фоточувствительного слоя, на котором происходит фокусировка изображения, различно. Изображения, полученные на микрофотографиях, представляют собой проекцию трехмерного объекта на плоскость. Толщина пленок, использованных для электронной микроскопии, составляла 60-100 нм, следовательно, в направлении перпендикулярном плоскости пленки может находиться до нескольких десятков гранул. Изображения всех этих гранул, спроецированные на плоскость, формируют двумерную картину, поэтому реальные расстояния между гранулами в данном случае отображаются некорректно и определить эту величину по фотографиям достаточно сложно. Также возникает иллюзия того, что при относительно небольшой доле металлической фазы (30 – 40 об. %) гранулы формируют цепочки или проводящие каналы (например, рис. 1.1 с; рис. 1.2 с). Однако анализ физических свойств композитов свидетельствует о том, что при таких концентрациях гранулы являются абсолютно изолированными друг от друга. Образование проводящих цепочек обычно происходит при более высокой концентрации металлической фазы. Это подтверждается и результатами исследования, проведенного с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии структуры композитов Co-Al-O толщина которых была соизмерима с размерами гранул. Даже при содержании 52 ат. % металлической фазы гранулы преимущественно взаимно изолированы в объеме диэлектрической матрицы (рис. 1.3 б), хотя образование кластеров уже начинается.

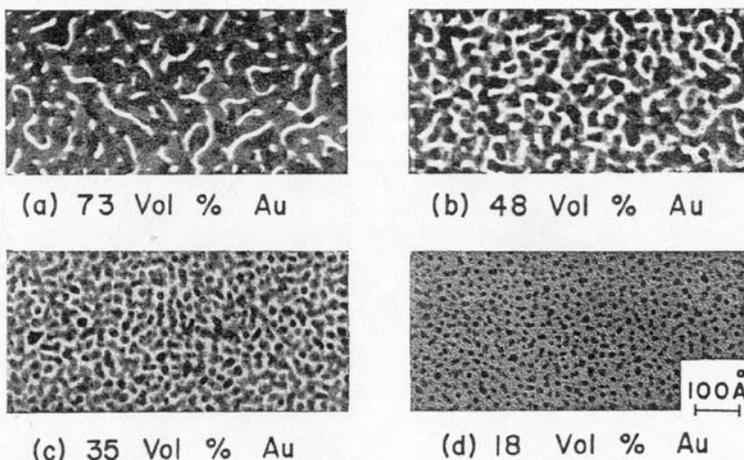


Рис. 1.1. Электронные микрофотографии нанокompозитов системы Au-Al₂O₃ с различной объемной долей металлической фазы. Объемная доля золота показана на рисунках в объемных процентах (Vol.%).

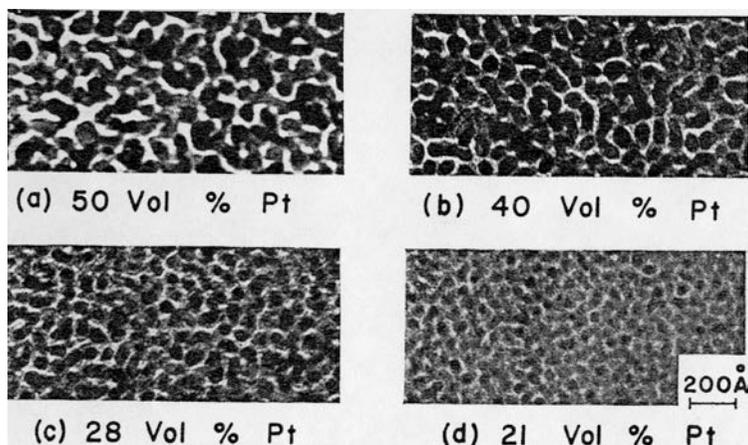


Рис. 1.2. Электронные микрофотографии нанокompозитов системы Pt-SiO₂ с различной объемной долей металлической фазы. Объемная доля платины показана на рисунках в объемных процентах (Vol.%).

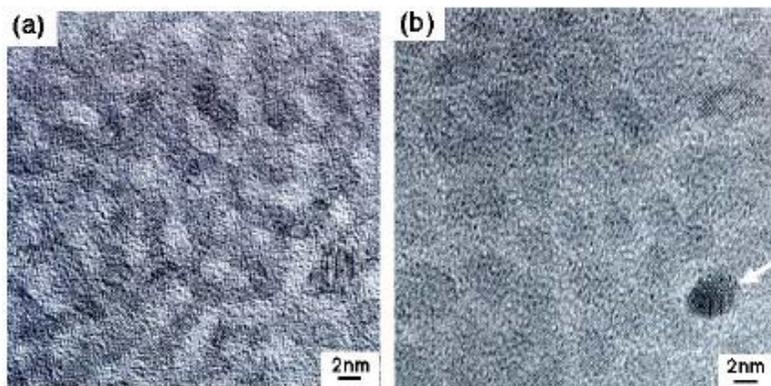


Рис. 1.3. Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия композитов $\text{Co}_{61}\text{Al}_{26}\text{O}_{13}$ (a) и $\text{Co}_{52}\text{Al}_{20}\text{O}_{28}$ (b).

Большое значение для морфологии нанокompозитов имеет не только концентрация фаз, но и сочетание материалов металлической фазы и диэлектрической. На рис. 1.4 показаны фотографии композитов двух систем, различающихся материалом диэлектрической фазы: $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$ и Co-CaF_2 . Приведенные фотографии получены от композитов, в которых содержание металлической фазы примерно одинаково, но в силу того, что диэлектрические фазы разные (оксид и фторид, соответственно), самоорганизация фаз происходит по-разному. В первом случае (композит $\text{Co}_{55}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{45}$), более мелкие наногранулы кобальта начинают формировать лабиринтоподобную структуру при сравнительно небольшой концентрации металла. Во втором ($\text{Co}_{49}(\text{CaF}_2)_{51}$) - наногранулы оказываются большего размера, однако, практически все они взаимно-изолированы в объеме диэлектрика и не контактируют друг с другом. Данные морфологические особенности связаны с соотношением поверхностных энергий фаз, формирующих нанокompозиты.

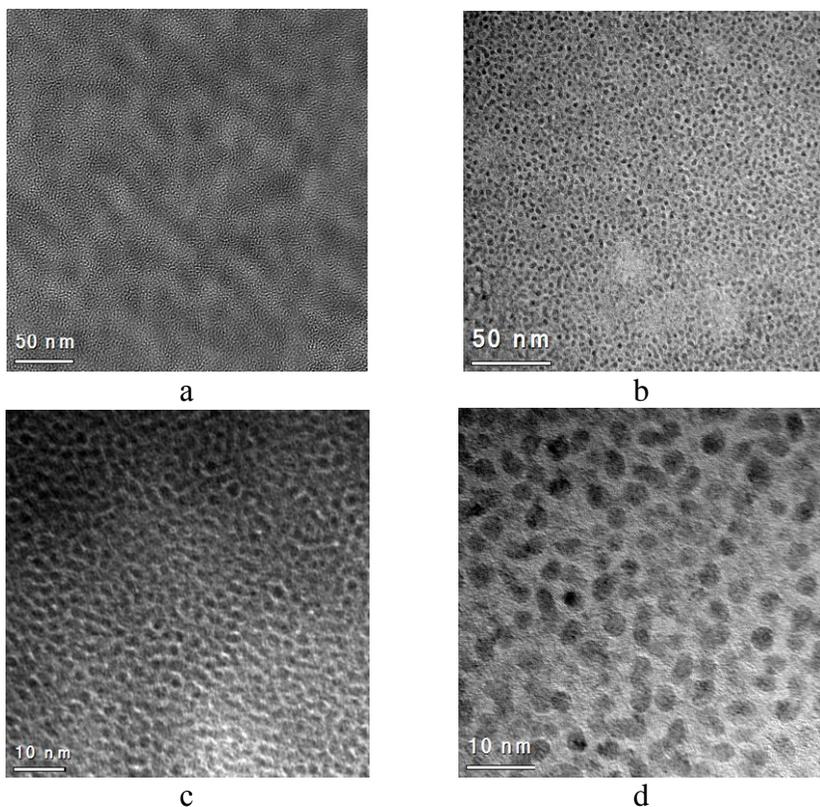


Рис. 1.4. Высокорастворяющая просвечивающая электронная микроскопия композитов $\text{Co}_{55}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{45}$ (a, c) и $\text{Co}_{49}(\text{CaF})_{51}$. (b, d). Показана морфология композитов при различном увеличении.

Анализ результатов исследования структуры композитов металл – диэлектрик, подобных данным, приведенным на рис. 1.1 – 1.2, свидетельствует о том, что несмотря на разные материалы металлической и диэлектрической фаз в различных композитах, несмотря на возможные различия в размерах гранул основные особенности морфологических изменений, происхо-

дящих при изменении концентрации фаз, одинаковы. В «диэлектрической» области композиты представляют собой гранулы нанометрового размера, не контактирующие друг с другом, равномерно и изотропно (в макроскопическом масштабе) распределенные в объеме диэлектрика (рис. 1.1 с, d и рис. 1.2 с, d). Средний диаметр гранул зависит от доли металлической фазы и в общем случае меняется от 1-2 нм при незначительной доле металлической фазы до 5-8 нм при объемной доле, достигающей 50 – 60 %. В «металлической» области композиты представляют собой сплошную металлическую среду, в объеме которой распределены диэлектрические области (рис. 1.1 а). Переходная область эта область концентраций, в которой доля металлической фазы настолько высока, что происходит физический контакт отдельных гранул и образование проводящих кластеров, размеры и протяженность которых увеличивается пропорционально содержанию металла (рис. 1.1, b, рис. 1.2 а, b).

2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНЕТИК-ДИЭЛЕКТРИК

2.1. Концентрационная зависимость электросопротивления нанокompозитов

Электрические свойства наногранулированных композитов радикальным образом зависят от соотношения металлической и диэлектрической фаз в материале. Существуют два принципиально разных режима проводимости в композитах, обусловленных объёмным соотношением диэлектрической и металлической фаз и соответственно структурой материала: металлический режим и термоактивационный – неметаллический. На рис. 2.1 показана концентрационная зависимость электрического сопротивления наногранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$.

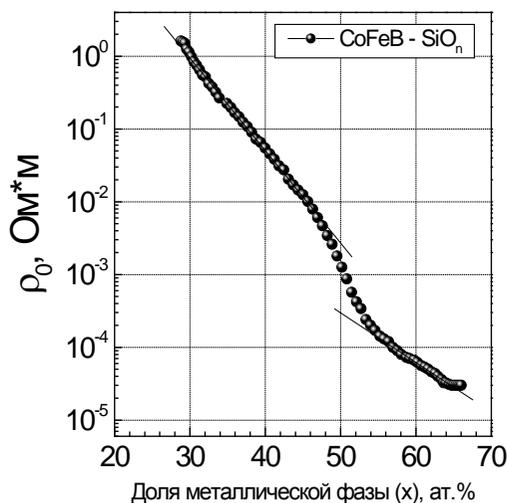


Рис. 2.1. Концентрационные зависимости удельного электросопротивления гранулированных нанокомпозитов металл-диэлектрик $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ измеренные при 300 К.

Такая зависимость типична для нанокомпозитов металл-диэлектрик. На зависимости прослеживается наличие трех линейных участков, отличающихся друг от друга углом наклона. Наличие этих участков не зависит от состава гранул (одноэлементный материал или многоэлементный сплав) и определяется лишь морфологией композитов: размерами гранул и степенью их изолированности друг от друга в объеме матрицы.

Неметаллический режим проводимости реализуется в том случае, когда объемная доля металлической фазы в композите меньше ~50 ат. %. Структура такого материала состоит из электрически изолированных друг от друга металлических наногранул, разделённых диэлектрическими прослойками (см. рисунки раздела 1). Диэлектрический режим характеризуется высокими значениями удельного электросопротивления, увели-

чивающимися на несколько порядков при уменьшении доли металла в композите от 50 % до 0. При охлаждении электросопротивление композитов возрастает экспоненциально, и в интервале температур 4,2-300 К изменение ρ достигает нескольких порядков, что, несомненно, указывает на термоактивационный механизм электропроводности (рис. 2.2).

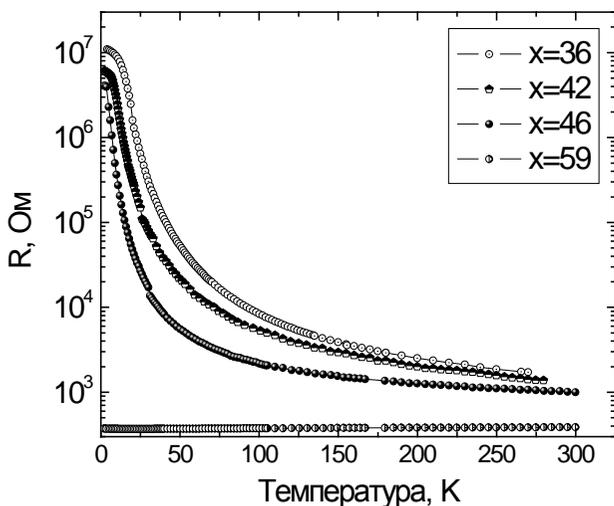


Рис. 2.2. Температурная зависимость электросопротивления гранулированных композитов. Содержание металлической фазы приведено на рисунках в ат. %. $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Металлический режим проводимости реализуется в том случае, когда объемная доля металлической фазы в материале превышает ~ 50 %, а размеры и количество гранул в единице объема возрастают настолько, что происходит формирование проводящих кластеров и сплошных металлических каналов (цепочек из взаимно контактирующих друг с другом гранул), пронизывающих весь материал и обеспечивающих преимуще-

ственно металлический тип проводимости. Между каналами существуют диэлектрические области, которые увеличивают общий уровень электросопротивления материала, но не влияют на механизм проводимости в целом. В этом режиме материал ведет себя как металлический проводник, хотя те его свойства, которые зависят от длины свободного пробега электрона, значительно изменены вследствие сильного рассеяния на границах гранул. Например, электрическая проводимость таких композитов меньше в несколько раз относительно значений, характерных для чистых металлов или металлических сплавов.

Промежуточная область составов (обычно 45 – 55 ат. %) эта область, в которой при увеличении концентрации металла происходит смена механизма проводимости от неметаллического к металлическому. Именно поэтому в переходной области происходит такое значительное изменение сопротивления композитов (на два и более порядка) при сравнительно небольшом изменении концентрации (обычно 7-12 ат. %).

Наличие двух режимов проводимости и смена этих режимов при изменении концентрации, позволяет применять к гранулированным материалам теорию протекания, а за порог перколяции (порог протекания) в таких системах принимать концентрацию, при которой происходит смена механизма электропроводности.

2.2. Теория перколяции и порог перколяции

С точки зрения физики твердого тела теория перколяции или теория протекания (от лат. *percolatio* — процеживание, просачивание) это теория переноса (массы, заряда, энергии) по случайному множеству узлов, кластеров — дискретному или континуальному. Теория перколяции занимается связностью очень большого (макроскопического) числа элементов при

условии, что связь каждого элемента со своими соседями носит случайный характер, но задается вполне определенным способом. Данная теория адекватно описывает многие системы, в которых происходит геометрический фазовый переход при достижении каким-нибудь параметром критического значения.

В теории перколяции обычно рассматривают два типа задач: континуальные и решеточные. В решеточных задачах среда представляется в виде дискретной решетки, состоящей из узлов и связей между этими узлами. Узлы могут быть расположены периодически и регулярно, а могут представлять собой случайную систему (задачи на случайных узлах). Очевидно, что применительно к наноккомпозитам узлами можно считать наногранулы, а распределение этих узлов - гранул будет случайным.

В свою очередь решеточные задачи делятся на задачи узлов и задачи связей. В задачах узлов каждый узел может быть открыт (часто используют альтернативные термины «закрашен», «смочен» - это ведь теория «протекания») или закрыт. Открываются (закрашиваются) узлы случайным образом и при этом доля открытых (смоченных) узлов (x) является основным независимым параметром теории. Вводится понятие кластера, состоящего из нескольких узлов, причем, два открытых («смоченных») узла принадлежат одному кластеру, если их можно соединить непрерывной цепочкой соседних «смоченных» узлов. Содержанием задачи узлов является нахождение ответов на вопросы «каково среднее число узлов в кластере при данном значении x ?», «каково распределение кластеров по размерам при данном значении x ?», «когда происходит образование бесконечного кластера и какова доля входящих в него смоченных узлов?».

В задачах связей выборочно открывают связи между соседними узлами и считают, что одному кластеру принадлежат узлы, соединенные цепочками открытых связей. Тогда те же самые вопросы о среднем числе узлов в кластере и т.д. составляют содержание задачи связей.

Предположим, что задана некая пространственная решетка, состоящая из узлов и связей, соединяющих соседние узлы, причем каждый узел является открытым с вероятностью p и закрытым с вероятностью $(1-p)$. Тогда неограниченное связанное множество открытых узлов называется бесконечным кластером, а порогом перколяции x_C будет называться такая доля открытых узлов, при которой вероятность существования бесконечного кластера удовлетворяет условиям $P_\infty(x < x_C) = 0$, $P_\infty(x > x_C) \neq 0$.

В качестве простейшего примера можно рассмотреть электрическую проводимость через двумерную сетку узлов, которые могут быть открытыми (проводящими) и закрытыми (непроводящими). Если все узлы сетки являются закрытыми (непроводящими), то это модель диэлектрика. При последовательном, но случайном открытии узлов (при увеличении числа проводящих узлов) проводимость решетки возрастает. Перколяцией называют такое состояние решетки, при котором существует хотя бы один непрерывный путь через соседние проводящие узлы от одного края решетки до противоположного края. Очевидно, что такое состояние наступает раньше, чем вся поверхность решетки будет состоять исключительно из проводящих узлов. Доля проводящих узлов x про которой наступает перколяция будет соответствовать порогу перколяции. Фактически при $x = x_C$ происходит перколяционный переход, являющийся геометрическим аналогом перехода изолятор \rightarrow металл в нанокompозите.

Получить точные значения x_C аналитическими методами удается довольно редко. В общем виде решения известны для одномерной решетки $d=1$ и бесконечномерной решетки Бете $d=\infty$, при $d=2$ решения есть для некоторых простых решеток. Чаще всего подобные задачи решаются численно методами компьютерного моделирования. Это относится, в частности, к определению перколяционных порогов x_C , которые зависят от размерности d и от симметрии решетки. Для наиболее распро-

страненных 2d- и 3d-решеток значения $x_C^{(y)}$ для задачи узлов и $x_C^{(C)}$ для задачи связей приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

	Задача узлов		Задача связей
Мерность	$x_C^{(y)}$	Тип решетки	$x_C^{(C)}$
d=2	0.59	Квадратная	0.5 *
	0.5 *	Треугольная	0.35 *
	0.7	Медовые соты	0.65 *
d=3	0.31	Простая кубическая	0.25
	0.25	Объемноцентрированная	0.18
	0.20	Гранецентрированная	0.12
	0.43	Структура алмаза	0.39

Звездочкой * отмечены значения x_C , вычисленные аналитически.

В наногранулированных композитах понятие порога перколяции несколько отличается от подхода, описанного выше. Гранулы не являются точечным объектом, как это имеет место в случае узлов, они имеют определенные размеры, сопоставимые с шириной диэлектрической прослойки. Размеры гранул, а также их число в единице объема определяются концентрацией металлической фазы, поэтому использовать для определения порога перколяции методологию, описанную выше не совсем удобно. Обычно, порог перколяции в нанокompозитах определяется экспериментально и за него принимается такая концентрация металлической (или диэлектрической) фазы, при которой происходит формирование перколяционного кластера. Иными словами, происходит образование сплошного металлического канала из контактирующих друг с другом гранул. Проводимость этого канала будет, соответственно, металлической,

поэтому часто постулируется, что порог перколяции в нанокompозитах это концентрация при которой происходит изменение основного механизма электропереноса. Если рассматривается постепенное увеличение доли металлической фазы, то это переход от неметаллической проводимости к металлической. Понятно, что смена механизма проводимости не может произойти при какой-то фиксированной концентрации, ведь даже когда в объеме нанокompозита появится несколько проводящих каналов, проводимость в такой среде не будет исключительно металлической. Собственно поэтому и сопротивление нанокompозитов резко снижается в определенном интервале концентраций, а не при фиксированном значении (на рис. 2.1 этот интервал составляет примерно 47 – 55 ат. % металлической фазы). В данной ситуации за порог перколяции принимается либо середина данного концентрационного интервала, либо концентрация, при которой изменение сопротивления (производная $\partial\rho/\partial x$) максимально. Однако существуют и более точные методы определения порога перколяции.

2.3. Определение положения порога перколяции в гранулированных композитах металл-диэлектрик

Исследование концентрационной зависимости удельного электросопротивления композитов в зависимости от температуры изотермических отжигов позволило установить закономерность, имеющую практическую ценность. Увеличение температуры отжига (вплоть до значений температуры кристаллизации) приводит к систематическому росту изменений электросопротивления композита. Если термической обработке подвергается композит, находящийся до порога перколяции, его электросопротивление увеличится тем больше, чем выше температура отжига. Данная особенность продемонстрирована на примере композитов системы $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, для которых проводились отжиги при трех различных температурах,

рис. 2.3. При проведении отжига композитов, состав которых превышает порог перколяции, степень уменьшения электросопротивления также прямо пропорциональна температуре отжига. Принципиально важным является то, что концентрация, при которой значения электросопротивления композита до отжига и после совпадают, практически постоянна и не зависит от температуры отжига. Иными словами, существует гранулированный композит такого состава, что его удельное электросопротивление практически не меняется в процессе изотермических отжигов. Этот результат позволяет предложить новый метод для определения концентрационного положения порога перколяции в гранулированных композитах металл-диэлектрик: за порог электрической перколяции принимается такой состав наногранулированного композиционного материала, изотермические отжиги которого не меняют величину удельного электросопротивления.

Обычно, в случае экспериментальной работы с наногранулированными композитами, за порог перколяции принимается состав, являющийся пограничным между композитами с положительным и отрицательным знаком температурного коэффициента электросопротивления (ТКС). Это действительно простой и эффективный метод, поскольку положительный знак ТКС свидетельствует о металлической проводимости в композите и отражает, следовательно, факт наличия перколяционных кластеров и проводящих цепочек в материале. До порога перколяции проводимость не металлическая и ТКС соответственно отрицательный. Однако данный метод не может быть применим в наногранулированных композитах с аморфной структурой, поскольку в аморфных металлических сплавах знак ТКС может быть как положительным, так и отрицательным. Поэтому даже за порогом перколяции электросопротивление аморфного композита может убывать с увеличением температуры, несмотря на металлическую проводимость. Таким образом, ме-

год определения порога перколяции на основе анализа изменений концентрационной зависимости удельного электросопротивления наногранулированных композитов является более универсальным и быстрым. Технически достаточно провести разовый отжиг всех композитов и измерить величину ρ для определения положения порога перколяции.

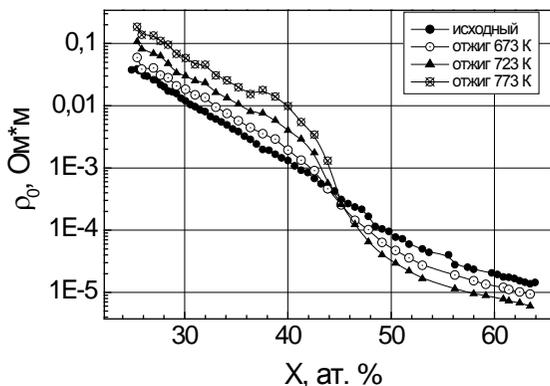


Рис. 2.3. Концентрационная зависимость удельного электрического сопротивления композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в исходном состоянии и после 30-минутных отжигов при 673; 723 и 773 К.

2.4. Механизмы электропереноса в доперколяционных композитах

В доперколяционных композитах обычный механизм электропереноса, связанный с движением свободных носителей заряда под действием электрического поля, невозможен поскольку металлические области (гранулы) физически не контактируют друг с другом, будучи разделенными диэлектрическими барьерами (см. рис. 1.1, 1.2). Однако электроперенос в нанокompозитах осуществляется и достигает достаточно боль-

шой величины поскольку значения удельного сопротивления нанокompозитов, находящихся до порога перколяции, значительно ниже, чем сопротивление чистых диэлектриков при комнатной температуре. Например, удельное электросопротивление аморфного Al_2O_3 10^{14} - 10^{15} Ом·см, а аморфного SiO_2 10^{15} - 10^{16} Ом·см, что несоизмеримо больше, чем удельное сопротивление композитов. Причина сравнительно высокой электрической проводимости доперколяционных композитов кроется в том, что диэлектрические области имеют нанометровые размеры и поэтому в композитах возможны квантовые эффекты, а именно – процессы туннелирования. Собственно на эффектах туннелирования и основаны модели, объясняющие механизмы электропереноса в доперколяционных нанокompозитах.

2.4.1. Модель термоактивированного туннелирования электронов между гранулами (модель Шенга-Абелеса)

Наиболее ранней моделью, объясняющей механизм электропереноса в гранулированных композитах металл–диэлектрик, находящихся до порога протекания, является модель термоактивированного туннелирования электронов, предложенная в работах Шенга и Абелеса с сотрудниками. В этой модели предполагается, что перенос заряда осуществляется за счет туннелирования электронов непосредственно из одной гранулы в другую через диэлектрические барьеры, точно так же, как это происходит при туннелировании через тонкую диэлектрическую прослойку между металлическими слоями. Туннельная проводимость экспоненциально зависит от параметров барьера, разделяющего металлические гранулы:

$$\sigma \propto \exp(-2(2\pi / \hbar)(2m\phi)^{1/2} s), \quad (2.1)$$

где h - постоянная Планка; m – эффективная масса электрона; ϕ – эффективная высота барьера, s – ширина барьера, равная кратчайшему расстоянию между границами гранул. Вклад тем-

пературного фактора осуществляется за счет учета изменения заряда гранул, возникающего при туннелировании электронов. Поскольку размеры гранул в нанокompозитах малы и составляют единицы нанометров, то при переходе единичного электрона из одной гранулы в другую нарушается электронейтральность этих гранул и электрону при туннелировании необходимо преодолеть энергетический барьер, величина которого пропорциональна энергии создания пары электрически заряженных гранул. Таким образом, несмотря на то, что механизмом электропереноса является туннелирование, принять участие в этом процессе могут лишь электроны, термически активированные выше барьера, обусловленного Кулоновским взаимодействием. Число термически активированных электронов, обладающих требуемой (Кулоновской) энергией (E_C), пропорционально Больцмановскому фактору:

$$N \sim \exp(-E_C / kT), \quad (2.2)$$

где k – константа Больцмана; T – температура. Кулоновская энергия гранулы принимается равной

$$E_C = \frac{e^2}{\varepsilon} \frac{s}{D^2(1/2 + s/D)}, \quad (2.3)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость диэлектрика; D – диаметр гранулы. В модели Шенга-Абелеса постулировалось, что гранулы являются сферическими, а минимальное расстояние между ними пропорционально диаметру гранул, т.е. $s/D = const$ для данного соотношения металлической и диэлектрической фаз.

Учет этих двух процессов (туннелирование электронов между гранулами и необходимость приобретения электроном некоторой энергии E , такой, что $E_C \leq E$) позволил получить следующее аналитическое выражение для электрического сопротивления наногранулированного композита:

$$\rho = \rho_0 \left(\exp(2\sqrt{C/k_B T}) \right), \quad (2.4)$$

где

$$C = (2\pi/h)(2m\phi)^{1/2} sE_C \quad (2.5)$$

является энергией активации туннелирования.

Ранние экспериментальные результаты по температурной зависимости для композитов, содержащих простую металлическую фазу, например Co-Al-O, Fe-SiO₂) показали, что такой вид ($\ln(\rho) \sim T^{-1/2}$) действительно наблюдается, подтверждая адекватность предложенной модели.

Несмотря на хорошее качественное описание температурной зависимости проводимости в рамках модели термоактивационного туннелирования, количественные оценки, полученные на основе модели, оказываются завышенными на несколько порядков относительно величин, определяемых экспериментально. Поэтому предпринимались попытки построения более совершенных моделей, описывающих электрические свойства гранулированных композитов. В основе подходов лежат расчеты критических путей протекания электронов проводимости по случайной сетке из активных резисторов, моделирующих гранулированную структуру вблизи порога протекания. Оценка средних значений Кулоновской энергии, расстояний между гранулами и их диаметрами (эти параметры рассматриваются независимо друг от друга), а также учет координационного числа (числа ближайших гранул, между которыми возможно туннелирование) позволяют получить более точное выражение для проводимости в гранулированных композитах. Расчетные значения оказываются соизмеримыми с экспериментальными величинами, однако основная концепция модели термоактивационного туннелирования остается без изменений. К настоящему моменту данная модель электропереноса является одной из наиболее популярной, поскольку позволяет вполне адекватно объяснить явление гигантского магнитосопротивления, наблюдающегося в гранулированных композитах.

Несмотря на успехи модели термоактивационного туннелирования и её более поздних модификаций, серьезным вопросом остается невозможность объяснения температурной зависимости электросопротивления композитов во всем интервале 4,2–300 К. Во многих работах наблюдается отклонение температурной зависимости от предсказанной теоретически (рис. 2.4). Причиной того, что экспериментальные температурные зависимости электросопротивления композитов не полностью соответствуют модели термоактивированного туннелирования является то, что при рассмотрении процессов переноса в гранулированных композитах игнорируется роль диэлектрической матрицы как среды, которая также может вносить вклад в электронный транспорт. Было установлено, что электроперенос может идти не только за счет непосредственного туннелирования электронов между гранулами, но и за счет туннелирования по локализованным состояниям, которые существуют в диэлектрике.

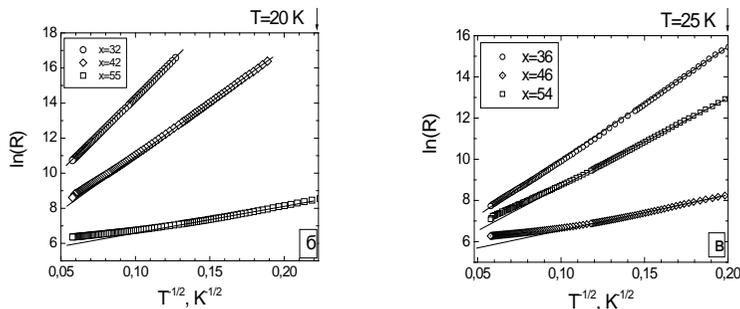


Рис. 2.4. Температурная зависимость натурального логарифма электросопротивления гранулированных композитов: б - $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; в - $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Содержание металлической фазы приведено на рисунках в ат.%. Отклонения экспериментальных зависимостей (символы) от теоретической (сплошная линия) наблюдаются уже при температурах, превышающих ~ 100 К.

Диэлектрическая матрица композитов формируется в процессе осаждения из газовой фазы на охлаждаемые подложки. При таком методе получения, как правило, происходит формирование аморфной структуры поскольку оксиды обладают высокой склонностью к аморфизации и для получения их в неупорядоченном состоянии достаточны низкие скорости закалки (10^2 - 10^1 K⁻¹), значительно меньшие, чем те скорости, которые реализуются при напылении. Аморфность структуры диэлектрика обуславливает существование в его запрещенной зоне большого количества локализованных состояний.

Другим источником локализованных состояний в диэлектрической матрице является её нестехиометричный состав. В композитах, полученных напылением в атмосфере инертного газа, диэлектрическая матрица обеднена кислородом или элементом, выполняющим его функцию (например, фтор). Недостаток кислорода в диэлектрике приводит к наличию большого количества оборванных (незаполненных) связей элемента, формирующего диэлектрик (например, кремния или алюминия). Такие дефекты достаточно хорошо известны и носят название кислородных вакансий.

Еще одна возможная причина, приводящая к появлению локализованных состояний в диэлектрической матрице, – атомы металла, не принадлежащие гранулам. Поскольку композиты получают осаждением из газовой фазы, формирование гранулированной структуры происходит вследствие миграции атомов по поверхности подложки (на первой стадии формирования) и по поверхности уже образованного композита на всех последующих стадиях. Сконденсированные атомы быстро теряют избыточную энергию и, следовательно, свою способность к перемещению по поверхности растущей плёнки. Поэтому некоторая (небольшая) доля атомов, не достигая металлических гранул, остаётся «растворенной» в диэлектрической матрице, влияя на электропроводность аморфного диэлектрика. Наличие случайно распределенных атомов металла в диэлектрической матрице гранулированных композитов, полученных распыле-

нием, экспериментально подтверждалось даже для композитов с монокристаллической металлической фазой: Cr-SiO₂, Au-SiO₂, Cu-SiO₂, Co-Al-O.

Учет влияния электропереноса через локализованные состояния в диэлектрике осуществляется в модели прыжковой проводимости и модели неупругого резонансного туннелирования.

2.4.2. Прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям диэлектрической матрицы вблизи уровня Ферми (Модель Мотта)

В рамках данной модели предполагается, что в нанокompозитах возможен электроперенос аналогичный так называемой Моттовской (прыжковой) проводимости. Суть данного механизма сводится к тому, что электроны проводимости могут туннелировать по локализованным состояниям, чья энергия находится вблизи уровня Ферми. Реальным физическим механизмом перемещения носителей заряда в объеме материала является туннелирование, однако традиционно этот механизм носит название «прыжковый». Несмотря на то, что прыжковая проводимость обусловлена туннелированием, она зависит от температуры. Это связано с тем, что туннелирование возможно лишь в том случае, когда энергия исходного и конечного состояния одинакова. В реальных материалах энергии локализованных состояний (дефектов) различаются и поэтому данное условие не выполняется. Вообще, важным постулатом концепции прыжковой проводимости является предположение, что все локализованные центры имеют различные энергии. Следовательно, для туннелирования (прыжка) электрона с одного локализованного центра на другой необходимо изменение его энергии. Изменение энергии электронов возможно в результате электрон-фононного взаимодействия, реализующегося в твердых телах при температурах отличных от нулевой. В результате этих процессов энергия электрона меняется (увеличивается, ес-

ли происходит поглощение фонона, или уменьшается, если происходит генерация фонона). При этом существует вероятность того, что измененная энергия электрона будет соответствовать энергии свободного локализованного состояния, расположенного на таком расстоянии, что процесс туннелирования будет возможен.

В общем случае температурная зависимость электрического сопротивления при прыжковой проводимости следует степенному закону $\ln(\rho) \sim T^\alpha$, где показатель степени α может принимать значения от $1/2$ до $1/4$. Величина показателя степени зависит от температурного интервала в котором проводится рассмотрение. При низких температурах показатель степени $\alpha = 1/4$, а проводимость носит название прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. При более высоких температурах показатель степени α увеличивается достигая $1/2$. В этом случае говорят о прыжковой проводимости между ближайшими соседями.

Модель Мотта позволяет оценить плотность электронных состояний на уровне Ферми ($g(E_F)$) на основе анализа температурной зависимости электросопротивления. В соответствии с моделью в пределе низких температур электросопротивление зависит от температуры следующим образом :

$$\rho = e^2 g(E_F) R^2 v_{ph} \exp(B/T^{1/4}), \quad (2.8)$$

$$R = \frac{3}{4} \frac{3^{1/4}}{\{2\pi\alpha g(E_F) kT\}^{1/4}}, \quad (2.9)$$

$$B = B_0 \left(\frac{\alpha^3}{kg(E_F)} \right)^{1/4}, \quad (2.10)$$

где, $B_0 = 1,66$, v_{ph} – множитель, зависящий от спектра фононов, α – радиус локализации электрона. В качестве радиуса локализации α было взято значение 2 нм.

Из выражения (2.8) следует, что B это угол наклона экспериментальной температурной зависимости электрического сопротивления в координатах $\ln(R/R_0) \propto (1/T)^{1/4}$ (рис. 2.5). Определив B можно оценить значение $g(E_F)$.

На рис. 2.6 представлены концентрационные зависимости эффективной плотности состояний на уровне Ферми для различных композитов. Полученные оценки плотности состояний имеют очень высокие значения вследствие того, что источниками локализованных состояний могут быть не только оборванные химические связи матрицы (дефекты структуры диэлектрической матрицы), но и граница раздела матрица-гранула, а также электронные состояния самих гранул. Причем с увеличением концентрации металлической

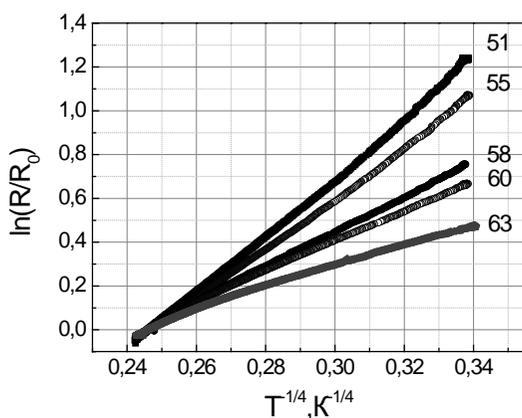


Рис. 2.5. Температурные зависимости сопротивления композитов $Co_x(Al_2O_n)_{100-x}$ в координатах модели Мотта, цифры указывают содержание металлической фазы в композитах.

фазы и приближением к порогу протекания плотность состояний приближается к значениям, характерным для аморфных металлических сплавов. При увеличении концентрации диэлектрической фазы наблюдается снижение плотности состояний на

уровне Ферми, величина которой приближается к типичным значениям, характерным для аморфных полупроводников, полученных распылением из газовой фазы. Характерной особенностью полученных результатов является зависимость эффективной плотности состояний на уровне Ферми от состава материала гранул: величина $g(E_F)$ растет в нанокомпозитах с гранулами $\text{CoNbTa} \rightarrow \text{CoFeB} \rightarrow \text{CoFeZr}$ (рис. 2.6). Следует отметить, что для композитов с одинаковой матрицей, эффективная плотность состояний имеет близкий угол наклона на зависимости от концентрации металлической фазы, в то время, как состав гранул приводит к существенному изменению величины $g(E_F)$.

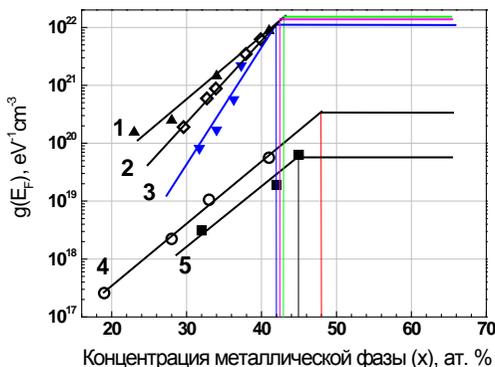


Рис. 2.6. Концентрационные зависимости плотности электронных состояний на уровне Ферми нанокомпозитов $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (1), $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (5) $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x[\text{Pb}_{0,81}\text{Sr}_{0,04}(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,15}(\text{Zr}_{0,575}\text{Ti}_{0,425})\text{O}_3]_{1-x}$ (2) $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (3), $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ (4).

2.4.3. Модель неупругого резонансного туннелирования

Основной особенностью прыжковой (Мотовской) проводимости является то, что переходы между локализованными

состояниями являются независимыми актами, а энергия локализованных состояний всегда различна. В модели неупругого резонансного туннелирования также предполагается, что перенос заряда от гранулы к грануле осуществляется электронами через локализованные состояния, однако энергетические уровни таких состояний оказываются совпадающими. В этом случае вероятность туннелирования через барьеры между такими состояниями резко возрастает. Условием возникновения резонансного туннелирования является не только совпадение энергетических уровней состояний, но и то, что расстояние между ними должно быть порядка длины волны де Бройля. В случае нанокompозитов это условие легко выполняется. Таким образом, в рамках модели неупругого резонансного туннелирования электроперенос осуществляется в резонансном режиме через цепочку локализованных состояний физически расположенных между соседними гранулами.

Цепочка локализованных состояний между гранулами создает каналы, проводимость которых более высокая, нежели усредненная проводимость диэлектрика. Согласно модели, основную роль в проводимости играют процессы неупругого резонансного туннелирования в каналах, содержащих локализованные состояния с разбросом энергий порядка kT . Температурная зависимость проводимости в канале, содержащем n локализованных состояний (при $n > 1$) имеет степенной вид:

$$\sigma_n = P \left(\frac{\Lambda}{\rho_0 c^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(ga^2 n^2 l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n}}{al} \exp \left[\frac{-2l}{a(n+1)} \right], \quad (2.10)$$

где, $\gamma_n = n - 2/(n+1)$, $\beta_n = 2n/(n+1)$, a - радиус локализованного состояния; l - среднее расстояние между гранулами; P - коэффициент, Λ - константа деформационного потенциала, ρ_0 - плотность вещества матрицы, c - скорость звука, g - плотность локализованных состояний, E - глубина залегания локализованного состояния в области барьера.

Неупругое резонансное туннелирование по каналам с одним локализованным центром ($n = 1$) приводит к слабой температурной зависимости $\sigma(T)$. При увеличении расстояния между гранулами увеличивается количество каналов и число локализованных состояний, задействованных в этих каналах. При $n \rightarrow \infty$ суммарная проводимость по всем каналам переходит от режима резонансного туннелирования к режиму прыжковой проводимости, определяемому законом Мотта.

Число состояний $\langle n \rangle$ можно вычислить, зная значение γ которое определялся из экспериментальных температурных зависимостей проводимости:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} \left[\gamma - 1 + (\gamma^2 + 2\gamma + 9)^{1/2} \right], \quad (2.11)$$

Фактически, γ это угол наклона температурной зависимости электрического сопротивления в координатах $\ln(\sigma_0/\sigma) \propto \ln(T_0/T)$, рис. 2.7. Существует определенный температурный интервал, в котором число локализованных состояний, участвующих в электропереносе, не меняется и для этого интервала значение γ остается постоянным. Для этого интервала температур угол наклона зависимости $\ln(\sigma_0/\sigma) \propto \ln(T_0/T)$ также будет постоянным. Критерием постоянства $\langle n \rangle$ является линеализация температурной зависимости сопротивления в координатах $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$.

В качестве примера на рис. 2.7 представлены температурные зависимости проводимости композитов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при разных концентрациях металлической фазы в координатах $\ln(\sigma_0/\sigma) - f[\ln(T_0/T)]$ (где σ_0 – величина электрической проводимости при комнатной температуре и $T_0 = 300$ К). Они удовлетворяют степенному закону, что позволяет определить величину γ температурных и рассчитать среднее число локализованных состояний $\langle n \rangle$ в туннельных каналах между изолированными гранулами в соответствии с выражением (2.11). С увеличением доли металла в составе компо-

зита среднее число локализованных состояний между гранулами уменьшается, причем такая зависимость практически линейна и наблюдается в различных композитах (рис. 2.8).

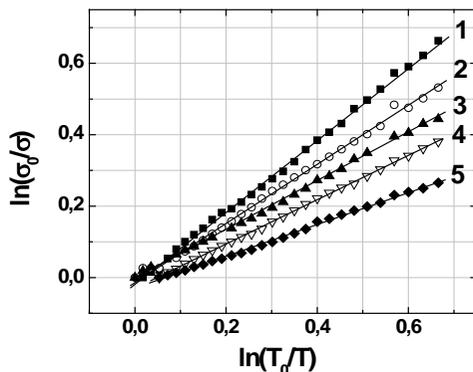


Рис. 2.7. Относительные температурные зависимости проводимости образцов $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ в исходном состоянии при разных концентрациях металлической фазы x ат. % : 1 - 32; 2 - 34; 3 - 36; 4 - 37; 5 - 39.

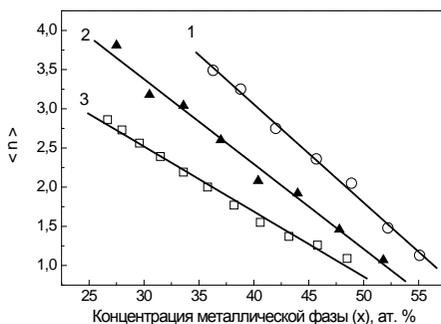


Рис. 2.8. Концентрационная зависимость среднего числа локализованных состояний $\langle n \rangle$, принимающих участие в транспорте электрона между двумя изолированными гранулами: 1 - $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; 2 - $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; 3 - $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$.

3. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ФЕРРОМАГНЕТИК-ДИЭЛЕКТРИК

3.1. Основные особенности магнитных свойств наночастиц, сформированных из ферромагнитных элементов. Суперпарамагнетизм

Наногранулированные композиционные материалы, содержащие в качестве металлической фазы ферромагнитный элемент (или ферромагнитный сплав нескольких элементов), характеризуются определенным набором магнитных свойств, причём эти свойства можно разделить на микроскопические (относящиеся к каждой грануле в отдельности) и макроскопические, или корпоративные (относящиеся ко всему композиту в целом). С точки зрения микроскопических свойств наночастица, сформированная из ферромагнитного материала, должна быть ферромагнитной ниже температуры Кюри. Действительно, теоретически было показано, что единственным ограничением для возникновения ферромагнитного упорядочения в наногрануле является размерный фактор. На основе квантово-механических расчетов и сравнения энергии обмена, являющейся энергией магнитного упорядочения, с энергией тепловых колебаний было показано, что в наночастицах $3d$ металлов размером менее 1 нм ферромагнетизм не может возникнуть даже при нулевой температуре.

Массивный ферромагнитный материал в отсутствие внешних магнитных полей всегда самопроизвольно разбивается на домены, что продиктовано энергетическими соображениями и стремлением системы существовать с минимальной энергией. В отличие от массивных объектов ферромагнитные наночастицы становятся однодоменными даже при нулевом внешнем магнитном поле. С точки зрения минимума свободной энергии основной причиной формирования однодоменных гранул является возрастание удельного веса по-

верхностной энергии граничных слоев между доменами при уменьшении размеров частицы. Энергия доменной стенки становится сравнимой (или большей) с объемной энергией собственного магнитного поля гранулы (т.е. поля, создаваемого магнитной частицей вокруг себя), лишенного структуры областей с замкнутым потоком. Таким образом, в результате уменьшения размеров ферромагнитной гранулы наступает такой момент, когда весь её объем занимает один домен, т.е. возникает однодоменное состояние.

Точные значения размеров, при которых частицы становятся однодоменными, зависят от формы (степени несферичности), от свойств элементов, формирующих частицы, и ряда других параметров. В общем случае критический диаметр для однодоменного состояния определяется как $2A^{1/2}/M_S$ (A – постоянная обмена, M_S – намагниченность насыщения) и для типичных значений A и M_S , характерных для металлов, разброс критических размеров перехода в однодоменное состояние находится в пределах 10 – 100 нм.

Несмотря на то, что гранулы в композитах являются ферромагнитными, макроскопически композит с доперколяционным составом не является таковым, поскольку магнитные моменты гранул ориентированы друг относительно друга случайным образом (при условии, что внешнее магнитное поле отсутствует). Дело в том, что магнитный момент наногранулы стремится ориентироваться вдоль оси легкого намагничивания, поскольку это отвечает минимуму энергии частицы. Направление оси определяется суммарной анизотропией частицы, и в общем случае спонтанная однородная намагниченность частицы всегда имеет $2n$ ($n \geq 1$) возможных ориентаций, при совпадении с которыми реализуется локальный минимум свободной энергии (по две на каждую из n эквивалентных осей легкого намагничивания). В простейшем случае одноосной анизотропии существуют две противоположно направленные и энергетически выгодные ориентации магнитного момента. Одноосная анизотропия – это несколько упрощенный вариант, тем не менее прак-

тически во всех теоретических и экспериментальных работах рассматриваемые частицы считаются однодоменными, невзаимодействующими и обладающими одноосной анизотропией (так называемые частицы Стонера-Вольфарта).

Суммарная энергия анизотропии гранулы определяется в основном магнитокристаллической анизотропией и анизотропией формы. Энергетический барьер, разделяющий эквивалентные состояния, равен $E_a = K_{\text{эф}} V$, где $K_{\text{эф}}$ - эффективная константа анизотропии, V - объём частицы. Следовательно, для каждого определенного значения диаметра наногранулы существует некое критическое значение температуры, выше которой термического возбуждения будет достаточно для преодоления энергетического барьера и обеспечения свободного вращения магнитного момента гранулы. В этом случае макроскопическая намагниченность ансамбля частиц такого диаметра будет стремиться к нулю. При типичных значениях $K_{\text{эф}}$ ($10^{-6} - 10^{-5}$ Дж/м³) и объемах, характерных для наногранул ($10^{-27} - 10^{-26}$ м³), барьер, обусловленный анизотропией, оказывается порядка тепловой энергии kT при $T \sim 100$ К, т.е. при комнатной температуре в гранулах реализуется термоактивированная переориентация магнитных моментов, а композит в целом проявляет нулевую спонтанную намагниченность.

Частота термически активированных переориентаций магнитного момента гранулы выражается как

$$f = f_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где f_0 - «частота попытки» - ассоциируется с частотой гиромангнитной прецессии магнитного момента гранулы под влиянием эффективного поля анизотропии (E - энергия анизотропии гранулы). Частота f может рассматриваться как скорость, с которой система магнитных гранул достигает термического равновесия.

Равновесная намагниченность ансамбля таких ферромагнитных частиц описывается, как и для классического парамагнетика, функцией Ланжевена

$$I = nm \left[\operatorname{cth} \left(\frac{mH}{kT} \right) - \frac{kT}{mH} \right], \quad (3.2)$$

где I – намагниченность; m – магнитный момент гранулы; n – число гранул в единице объёма. Поскольку формально поведение такого материала аналогично парамагнетику, в котором вместо магнитного момента атома рассматривается магнитный момент гранулы, то для характеристики такого материала был введён специальный термин – суперпарамагнетик. Суперпарамагнитное состояние характерно для систем, состоящих из наноразмерных магнитных включений, размещённых в немагнитной среде. Среда может быть диэлектриком, тогда речь идет о композициях типа Fe-SiO₂, Ni-SiO_n, Co-SiO_n или Co-Al-O, среда может быть немагнитным металлом, как, например, в случае гранулированных систем Co-Cu или Fe-Cu. Суперпарамагнитные свойства наблюдались и в ферромагнитных наногранулах, распределённых в полимерной матрице, напыленных на непроводящую подложку. Во всех случаях классическим условием существования суперпарамагнетизма является отсутствие взаимодействия между ферромагнитными наногранулами.

Если намагниченность системы гранул измеряется в режиме, для которого характерное время измерения сравнимо с f^{-1} , тогда магнитные моменты не будут успевать релаксировать к равновесному состоянию. Этот эффект носит название магнитной вязкости или магнитного последействия. Намагниченность системы гранул как функция времени после изменения внешнего магнитного поля может быть выражена следующим соотношением:

$$M(t) = M_0 \left(1 - \int_0^{E_c} \exp(-t f_0 e^{-E/k_B T}) n(E) dE \right), \quad (3.3)$$

где $n(E)dE$ – доля частиц, у которых энергетический барьер находится в интервале от E до $E+dE$. Выражение (3.3) может быть упрощено:

$$M(T) = M_0(1 - n(\bar{E})k_B T \ln(tf_0)), \quad (3.4)$$

где \bar{E} – среднее значение энергетического барьера, обусловленного анизотропией, которое может быть преодолено за время проведения одного измерения.

При охлаждении суперпарамагнетика происходит уменьшение величины тепловой энергии, и при некоторой температуре, называемой температурой бифуркации, или температурой блокировки (T_B), энергия магнитной анизотропии оказывается выше, чем величина разориентирующей тепловой энергии. В таком состоянии магнитные моменты гранул оказываются «замороженными» вдоль оси легкого намагничивания (при условии отсутствия внешнего поля). Таким образом, ниже температуры блокировки, в рамках классической модели суперпарамагнетизма (модель Нееля), наноразмерные гранулы являются не взаимодействующими, с магнитными моментами, ориентированными вдоль осей локальной магнитной анизотропии. Для всего ансамбля однодоменных гранул оси локальной анизотропии ориентированы случайным образом. Это приводит к нулевой намагниченности образца и при температурах, меньших T_B . Под действием сильных внешних полей магнитные моменты гранул будут ориентированы параллельно полю и их суммарное значение будет определять величину намагниченности насыщения (I_S). При снятии внешнего поля намагниченность убывает и остаточная намагниченность (I_R) в общем случае подчиняется правилу $I_R = I_S / 2$, поскольку оси локальной анизотропии гранул случайно и равновероятно ориентированы

в пределах полусферы, так, что $\langle \cos \theta_i \rangle = 1/2$ (θ_i – угол между осью легкого намагничивания i -ой гранулы и направлением магнитного поля). Следует лишь подчеркнуть, что равенство $I_R = I_S / 2$ строго выполняется лишь при $T = 0$, т.е. когда разориентирующее действие тепловой энергии отсутствует.

В рамках идеализированной модели суперпарамагнетизма предполагается, что взаимодействие между магнитными гранулами пренебрежимо мало, т.е. их магнитные моменты ориентируются в пространстве независимо друг от друга. Более реалистичная точка зрения сводится к тому, что, рассматривая магнитные свойства композитов, содержащих ферромагнитные наноразмерные частицы, следует принимать во внимание возможность взаимодействия между гранулами. Наличие магнитных взаимодействий между гранулами может значительно влиять на суперпарамагнитную релаксацию. Количественная оценка возможных видов взаимодействия магнитных наногранул друг с другом показывает, что существенными являются два типа взаимодействий. Во-первых, обменное взаимодействие, возникающее между двумя ферромагнетиками, разделёнными немагнитным диэлектрическим барьером. Модель такого взаимодействия, обусловленного туннелирующими из гранулы в гранулу электронами, предложена Слончевски (Slonczewski). Во-вторых, рассматривая систему гранул, обладающих магнитными моментами и пространственно разнесёнными на некоторое расстояние друг относительно друга, нельзя не принимать во внимание и диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, существенным при рассмотрении взаимодействия между гранулами является вопрос о том, что является причиной появления в композитах некоего магнитного упорядочения – прямой обмен, возникающий как следствие прямой магнитной перколяции, или магнитостатическое взаимодействие между некон-

тактирующими частицами. Количественные оценки показали, что в доперколяционных гранулированных композитах вблизи порога перколяции значимым взаимодействием является диполь-дипольное взаимодействие причем с увеличением доли металлической фазы это взаимодействие усиливается.

3.2. Процессы перемагничивания гранулированных нанокомпозитов при комнатной температуре

Независимо от элементного состава диэлектрической или металлической фаз кривые намагничивания композитов подчиняются общим закономерностям. При большом содержании металла, то есть в композитах, находящихся вблизи и за порогом перколяции, намагниченность приближается к насыщению в полях порядка 10 кЭ. Структура этих композитов такова, что ферромагнитные гранулы разделены очень тонким диэлектрическим барьером или, более того, непосредственно контактируют друг с другом с формированием проводящих кластеров. В результате между спинами электронов, принадлежащих соседним гранулам, возникает обменное взаимодействие, приводящее к ферромагнитному упорядочению магнитных моментов этих гранул. Наличие взаимодействия между гранулами приводит к магнитному насыщению композитов с большой долей ферромагнитной фазы в магнитных полях, недостаточных для насыщения доперколяционных композитов, (рис. 3.1). Композиты с составами находящимися за порогом перколяции не только обнаруживают магнитное насыщение в сравнительно невысоких полях, но и макроскопически проявляют ферромагнитные свойства: в них наблюдается магнитный гистерезис.

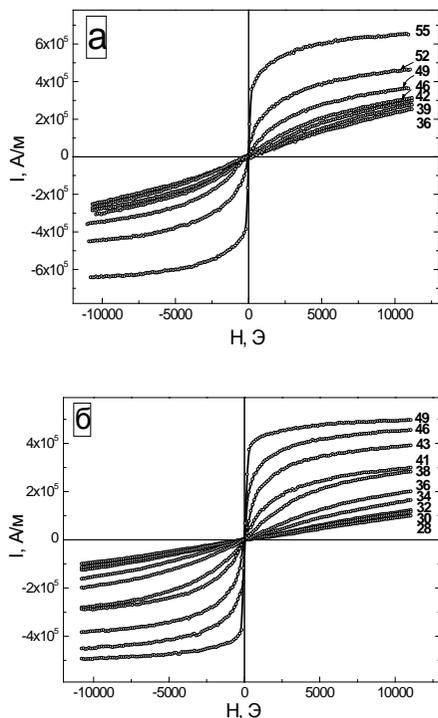


Рис. 3.1. Кривые намагничивания гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ (а) и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$ (б) при $T = 300$. Цифры у кривых обозначают содержание металлической фазы в ат. %.

Сравнение значений намагниченности композитов, измеренных в поле 11 кЭ, показывает, что с уменьшением металлической фазы уменьшается и величина намагниченности композита во внешнем, фиксированном, поле (рис. 3.1). Корреляция естественна – уменьшается доля ферромагнитного металла в материале, уменьшается соответственно и число магнитных моментов, вносящих вклад в намагниченность единицы объема композита.

Для доперколяционных композитов общим является то, что их намагниченность не достигает насыщения даже в высоких полях, превышающих 10 кЭ. Кроме того, на кривых намагничивания доперколяционных композитов, как правило, отсутствует магнитный гистерезис. Данные особенности характерны для суперпарамагнитного состояния, когда взаимодействие между гранулами отсутствует. Исследование процессов намагничивания композитов позволяет, во-первых, определить наличие или отсутствие межгранульного взаимодействия, а, во-вторых, определить концентрационное положение магнитного порога перколяции (концентрации металлической фазы, при которой начинается образование магнитных кластеров и макродоменов, объединяющих в себе несколько гранул). С этой целью полученные экспериментальные данные по намагничиванию аппроксимируют функцией Ланжевена (3.2), определяющей функциональную зависимость намагниченности суперпарамагнетиков от напряженности внешнего магнитного поля.

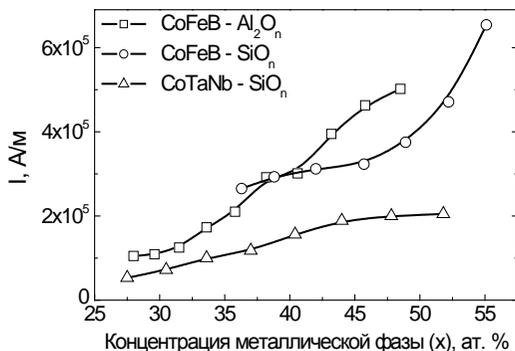


Рис. 3.2. Зависимость намагниченности, измеренной в магнитном поле 11 кЭ, от доли металлической фазы в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Аппроксимация осуществляется методом компьютерного «фиттинга», т.е. путем подбора таких значений m и n (средний магнитный момент гранулы и число гранул в единице объема), при которых рассчитываемая кривая наиболее адекватна экспериментальной кривой намагничивания. На рис. 3.3 показан пример экспериментальных зависимостей кривых намагничивания композитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$. (в области магнитных полей одного знака), а также кривые, рассчитанные в соответствии с функцией Ланжевена.

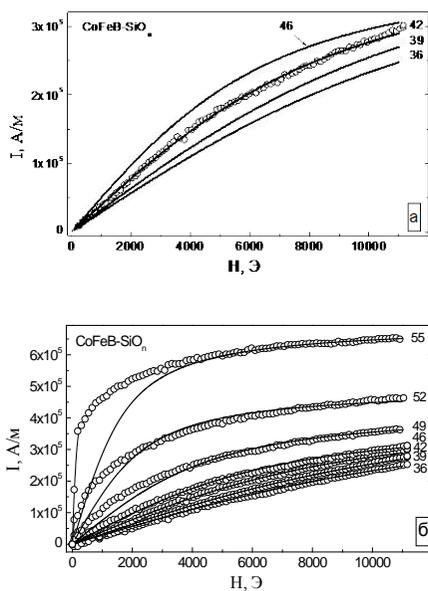


Рис. 3.3. Аппроксимация функцией Ланжевена экспериментальных кривых намагничивания гранулированных композитов $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$. Цифры у кривых обозначают содержание металлической фазы в ат.%. (O) – эксперимент, (-) – расчет.

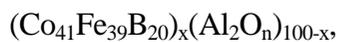
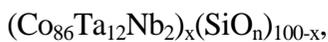
На рис. 3.3 а приведены результаты для составов с относительно небольшим содержанием металлической фазы. Данные

кривые намагничивания хорошо описываются формулой Ланжевена, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия гранул друг с другом, нескоррелированности их магнитных моментов и о суперпарамагнитном состоянии композитов приведенных составов. Увеличение доли металлической фазы в композитах приводит к тому, что разница между экспериментальными и рассчитанными значениями резко возрастает. На рис. 3.3 б приведены зависимости, позволяющие увидеть степень несоответствия эксперимента и расчета по формуле Ланжевена для композитов с большим содержанием металлической фазы и сравнить их с кривыми для суперпарамагнитных композитов. Наблюдаемая разница измеренных и рассчитанных значений является результатом возникновения взаимодействия между соседними гранулами вследствие уменьшения расстояния между ними при смещении состава композитов в сторону порога перколяции.

Количественно результаты аппроксимации могут быть оценены по величине среднего квадратичного отклонения значений, полученных в результате аппроксимации. Если экспериментальные значения считать истинными ($I_{экс}$), тогда для каждого значения магнитного поля будет существовать определенная разница между истинной и рассчитанной ($I_{расч}$) величинами $\delta = (I_{экс} - I_{расч})$. При изменении поля от 0 до 11 кЭ набирается массив значений δ_i , который может быть охарактеризован средним квадратичным отклонением J :

$$J = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n \delta_i^2}. \quad (3.6)$$

На рис. 3.4 показана зависимость J для нескольких аморфных композитов. Можно выделить два концентрационных интервала на этой зависимости, каждый из которых может быть линейно аппроксимирован. Первый линейный участок соответствует малому отклонению теоретических кривых от экспериментальных. Для разных систем он соответствует следующим значениям J ($J < 0,17$, $J < 0,3$, $J < 0,7$ для



$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ соответственно).

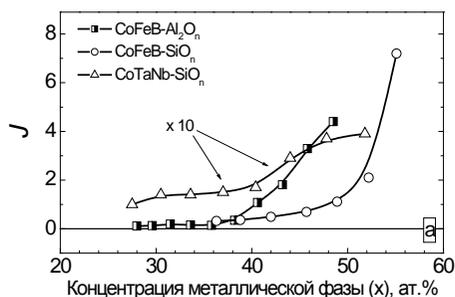


Рис. 3.4. Концентрационные зависимости среднеквадратичного отклонения (J) разности между аппроксимирующими (рассчитанными по функции Ланжевена) и экспериментальными кривыми намагничивания для наногранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ (а) и пример определения концентрационного положения магнитного порога перколяции для композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$ (б).

Значения, полученные для композитов системы $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, приведены при десятикратном увеличении.

Таблица 3.1

Концентрационное положение порога перколяции, аморфных наногранулированных композитов, определяемого разными способами

Композит	Порог перколяции, определяемый по магнитным свойствам (x, ат.%)	Порог перколяции, определяемый по проводимости (x, ат.%)
$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$	38	44
$(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$	49	50
$(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$	40	44

Композиты, попадающие в данные интервалы составов, являются суперпарамагнетиками при комнатной температуре. Второй участок, который также может быть аппроксимирован линейной зависимостью, соответствует наличию взаимодействия между магнитными моментами гранул, что приводит к отклонениям от суперпарамагнитного поведения и резкому увеличению значений J . Состав, соответствующий точке пересечения двух этих линейных участков, будет являться пограничным составом, отделяющим концентрационную область с не взаимодействующими гранулами от области, в которой такое взаимодействие проявляется. Поэтому такой состав принимается за магнитный порог перколяции. На рис. 3.4 б в качестве примера показано определение положения магнитного порога перколяции по величине J . Сравнение концентраций, соответствующих порогу перколяции, определяемому по электропроводности и магнитным характеристикам, свидетельствует о том, что маг-

нитная перколяция реализуется при меньшей доле металлической фазы (табл. 3.1). Это вполне объяснимо, поскольку для магнитной перколяции не обязателен непосредственный механический контакт между гранулами. Взаимодействие между гранулами может возникать и при наличии немагнитного барьера (в нашем случае из диэлектрика) между гранулами.

3.3. Термомагнитный гистерезис в гранулированных нанокompозитах

При охлаждении композитов до температур, при которых тепловая энергия становится соизмеримой или меньшей, чем энергия анизотропии, свойства композитов меняются. В зависимости от предыстории и режима охлаждения намагниченность композита в слабом (несколько десятков эрстед) внешнем магнитном поле будет иметь совершенно различное значение. Характерной особенностью доперколяционных композитов, являющихся суперпарамагнетиками при комнатной температуре, является так называемый термомагнитный гистерезис. Для его обнаружения используют стандартную схему измерения.

В процессе эксперимента фиксируется изменение намагниченности образца при его отогреве от некоторой низкой температуры (например, от 4,2 К) до 300 К в присутствии слабого внешнего магнитного поля (обычно используют поля от 20 до 100 Э). Измерения проводятся после предварительного охлаждения образцов от 300 К, т.е. от температуры, при которой они обладают свойством суперпарамагнетика, до 4,2 К в магнитном поле (field cooled – FC) или в нулевом магнитном поле (zero field cooled – ZFC). На рис. 3.5 и 3.6 представлены характерные температурные зависимости намагниченности композитов, измеренные в режимах ZFC и FC.

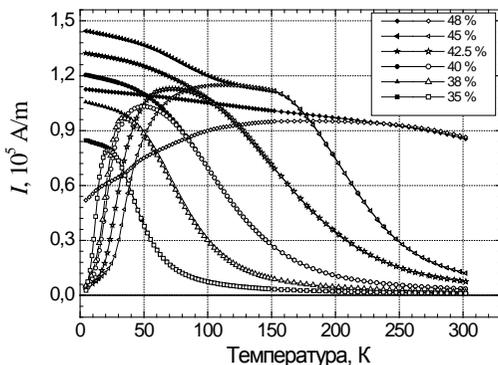


Рис. 3.5. Термомагнитные кривые аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, измеренные в режиме FC (темные символы) и ZFC (светлые символы). Напряженность магнитного поля составляла 20 Э. Содержание металлической фазы в ат. % показано на вставке.

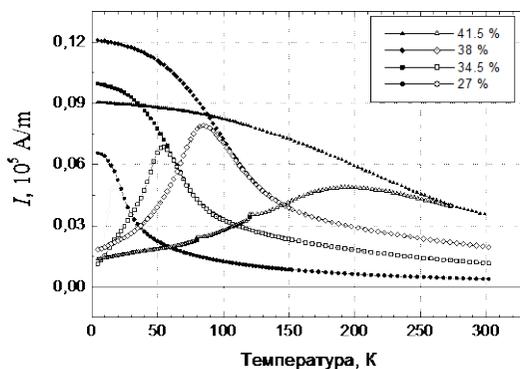


Рис. 3.6. Термомагнитные кривые аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, измеренные в режиме FC (темные символы) и ZFC (светлые символы). Напряженность магнитного поля составляла 20 Э. Содержание металлической фазы в ат. % показано на вставке.

Наблюдаемые закономерности соответствуют классическому представлению о переориентации магнитных моментов слабозаимодействующих/незимодействующих ферромагнитных наногранул. При комнатной температуре и отсутствии внешнего магнитного поля суммарная намагниченность композита практически равна нулю, поскольку ориентация осей легкого намагничивания гранул случайна, время релаксации магнитных моментов по разным оценкам составляет от 10^{-10} до 10^{12} с, а взаимодействие между гранулами пренебрежимо мало, что и обуславливает нескоррелированность их магнитных моментов. После охлаждения композита в отсутствие внешнего магнитного поля до таких температур, что условие $K_{\text{эф}}V \ll kT$ перестает выполняться (т.е. энергетический барьер, обусловленный анизотропией, оказывается более высоким, нежели тепловое возбуждение ($kT < K_{\text{эф}}V$), магнитные моменты оказываются «замороженными» вдоль осей легкого намагничивания гранул. Поскольку взаимная ориентация осей гранул случайна – суммарная намагниченность композита остаётся близкой к нулю. Воздействие на образец небольшого внешнего магнитного поля ($H_{\text{изм}}$), такого, что $H_{\text{изм}} < 2K_{\text{эф}}/I_S$, не влияет на величину намагниченности материала, так как малое значение напряженности поля не позволяет преодолеть энергетический барьер, обусловленный анизотропией. Некоторое ненулевое значение намагниченности, обычно наблюдаемое при 4,5 К для ZFC (рис. 3.5, 3.6), связано, во-первых, со статистическим неравенством числа магнитных моментов, ориентированных по полю и противоположно полю, во-вторых, с имеющимся разбросом гранул по диаметру. Известно, что энергия анизотропии пропорциональна объёму гранулы, а как показывают структурные исследования композитов, полученных методами напыления, в них имеет место дисперсия размеров частиц. Следовательно, при ненулевой температуре всегда может существовать некоторое количество гранул, размеры которых малы настолько, что их магнитные моменты оказываются термически незаблокированными.

Отогрев охлажденных образцов инициирует разблокирование магнитных моментов гранул, однако изменение намагниченности композитов при увеличении температуры зависит от режима проведенного охлаждения. В случае ZFC отогрев в слабом магнитном поле приводит к росту намагниченности композитов (светлые символы на рис. 3.5 и 3.6), поскольку термически разблокирующиеся магнитные моменты приобретают возможность ориентироваться по полю.

Процесс разблокировки начинается с гранул наименьшего диаметра, поскольку они обладают минимальной энергией анизотропии, и с дальнейшим повышением температуры (увеличением kT), затрагивает зерна большего диаметра. При температурах, соответствующих максимуму на ZFC зависимостях, магнитные моменты всех гранул приобретают способность свободно переориентироваться под действием внешнего магнитного поля. Дальнейший нагрев приводит к снижению намагниченности композита вследствие тепловой разориентации магнитных моментов гранул. При отогреве композитов, охлажденных в присутствии магнитного поля, их намагниченность монотонно убывает, поскольку при разблокировании магнитных моментов они начинают прецессировать вокруг направления внешнего магнитного поля с частотой гиромангнитной прецессии (γH_A), определяемой эффективным полем анизотропии (H_A), где γ – гиромангнитное отношение.

Важным параметром, который может быть определен по термомагнитным зависимостям является температура бифуркации. Температурой бифуркации (T_B) называют температуру, соответствующую максимуму на ZFC кривой (температуру, при которой происходит слияние FC и ZFC кривых). Фактически T_B это температура, при которой начинает происходить «замораживание» (термическое блокирование) магнитных моментов гранул при охлаждении композитов. Поэтому часто T_B называется температурой блокировки.

Поскольку температура термического блокирования момента зависит от объема наногранулы, величина T_B растет с уве-

личением доли металлической фазы. На рис. 3.7 приведены концентрационные зависимости температуры бифуркации аморфных наногранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, полученные на основе термомагнитных зависимостей (рис. 3.5, 3.6).

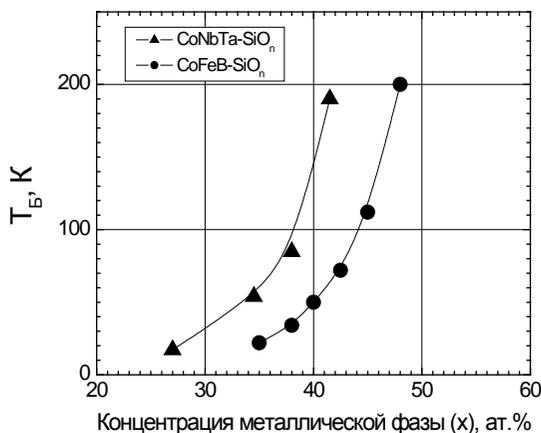


Рис. 3.7. Концентрационная зависимость температуры бифуркации (T_B) в гранулированных композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Значения температуры бифуркации увеличиваются с ростом доли металлической фазы в композитах, отражая увеличение среднего объема ферромагнитных гранул (для частиц Стонера-Вольфарта T_B может быть определена как температура, при которой выполняется равенство $K_A V = kT_B$). Следовательно, если константа анизотропии гранулы не зависит от её размера – температура бифуркации оказывается прямо пропорциональна объёму. Характерно, что концентрационные зависимости T_B двух приведенных на рисунке систем практически параллельны друг другу, что свидетельствует об их морфологической схожести, несмотря

на элементное различие металлических фаз. Смещение кривых друг относительно друга по оси концентраций практически совпадает с разницей концентрационного положения порога протекания в системах и составляет 6–8 ат. % металлической фазы.

3.4. Магнитный гистерезис аморфных гранулированных нанокompозитов при низких температурах

Процесс переориентации магнитного момента наногранул композита в слабом магнитном поле может быть инициирован не только за счет тепловой энергии, как это происходит при отогреве до температуры, превышающей температуру бифуркации, но и за счет увеличения напряженности внешнего поля при некоторой низкой фиксированной температуре. Действительно, в условиях, когда $kT \ll K_A V$, увеличение напряженности внешнего магнитного поля приводит к повышению энергии гранул, ориентированных противоположно полю. Следовательно, относительная высота термодинамического барьера, обусловленного эффективной анизотропией гранулы, уменьшается, и, при определенной величине напряженности внешнего поля, будет происходить переориентация магнитных моментов гранул и перемагничивание композита в целом. Чем ниже температура, тем больше должно быть магнитное поле для того чтобы переориентировать магнитные моменты гранул, поскольку высота потенциального барьера, обусловленного анизотропией, остается неизменной. Влияние температуры и поля на процесс переориентации магнитных моментов гранул можно иллюстрировать упрощенной схемой, показанной на рис. 3.8. На этом рисунке приведена простейшая одноосная модель, в которой ориентация внешнего магнитного поля сонаправлена с осью легкого намагничивания наногранулы.

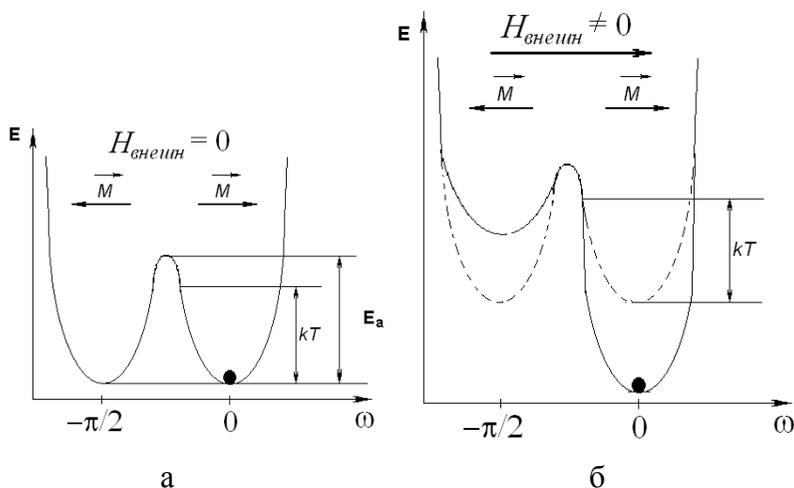


Рис. 3.8. Зависимость внутренней энергии однодоменной наногранулы от ориентации магнитного момента гранулы (M) относительно оси легкого намагничивания (угол ω) в отсутствии внешнего поля (а) и при приложении внешнего поля (б). Показан случай, когда тепловая энергия меньше энергии анизотропии, а внешнее поле параллельно оси анизотропии.

В общем случае для частиц Стонера-Вольфарта та часть внутренней энергии, которая зависит от намагниченности частицы, определяется конкуренцией между энергией анизотропии гранулы ($K_{\text{эф}}V$) и энергией Зеемана ($H \cdot I \cdot V$) следующим образом:

$$E = K_{\text{эф}}V \cos^2(\varphi - \theta) - HIV \cos \varphi, \quad (3.7)$$

где $K_{\text{эф}}$ – эффективная константа анизотропии; V – объем гранулы; φ – угол между вектором намагниченности гранулы и вектором напряженности внешнего магнитного поля; θ – угол между

осью легкого намагничивания гранулы и вектором напряженности магнитного поля.

При относительном смещении максимумов (вверх и вниз) для одной ориентации момента барьер оказывается преодолим и магнитный момент гранулы меняет ориентацию. Для переориентации в исходное положение необходимо прикладывать противоположное поле, определенной напряженности. Таким образом, в системе невзаимодействующих гранул возникает расходование энергии при перемагничивании, что выражается в появлении магнитного гистерезиса. Очевидно, что чем ниже температура, тем выше должно быть перемагничивающее поле и тем выше значение коэрцитивной силы. Данная особенность нанокompозитов иллюстрируется результатами измерений кривых перемагничивания, полученных при 300 К, 40 К и 5 К (рис. 3.9).

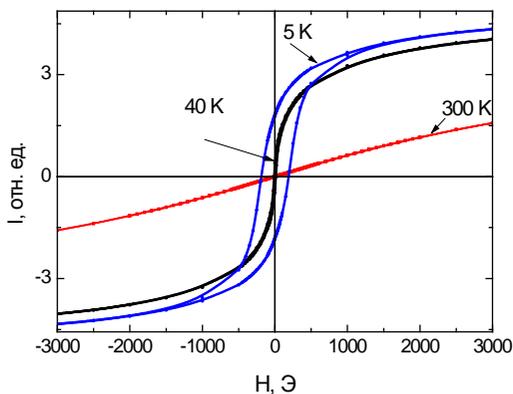


Рис. 3.9. Кривые перемагничивания наногранулированного композита $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_{35}(SiO_n)_{65}$, измеренные при различных температурах.

Рассмотрим более подробно процессы перемагничивания нанокompозитов с аморфной структурой наногранул в ко-

торых величина магнитной анизотропии исходно является невысокой. Исследование таких процессов в аморфных гранулированных композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при температуре, меньшей температуры бифуркации ($T_{\text{изм}} = 4,5 \text{ К}$), показало, что в доперколяционных композитах наблюдается значительный магнитный гистерезис (рис. 3.10 и 3.11), отсутствующий при 300 К. Значения коэрцитивной силы композитов более чем на порядок превышают величину коэрцитивной силы однородных аморфных металлических сплавов, из которых сформированы наногранулы. Так, в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ H_C принимает значения 130–180 Э (рис. 3.10), в то время как для аморфного сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ $H_C \approx 6 \text{ Э}$. Аналогичная ситуация наблюдается и в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, для которых H_C меняется в интервале значений 220–380 Э (рис. 3.11), хотя в аморфном сплаве $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2$ $H_C \approx 1 \text{ Э}$. Наблюдаемое увеличение коэрцитивной силы гранулированных композитов (по сравнению с однородными аморфными сплавами) связано с изменением механизма перемагничивания. В аморфных и поликристаллических материалах основным механизмом перемагничивания является движение доменных стенок, и величина коэрцитивной силы этих материалов определяется силой пиннинга границ доменов на дефектах. Материалы, состоящие из однодоменных наноразмерных частиц (гранул), перемагничиваются за счет вращения магнитного момента и их коэрцитивная сила определяется эффективной константой анизотропии гранул:

$$H_C = 2K_{\text{эф}}/l_s. \quad (3.8)$$

Чрезвычайно низкие значения H_C однородных аморфных сплавов в основном обусловлены отсутствием

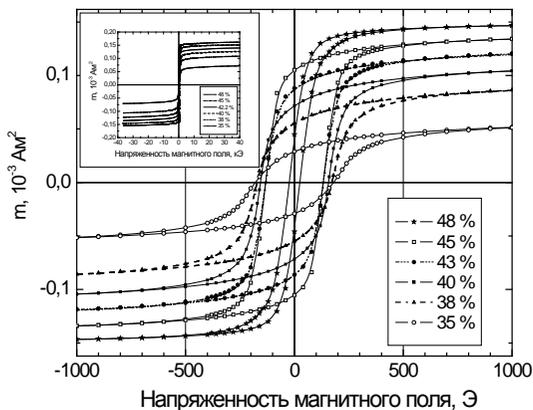


Рис. 3.10. Петли гистерезиса аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при 4.5 К. Состав композитов показан на вставке в ат. %.

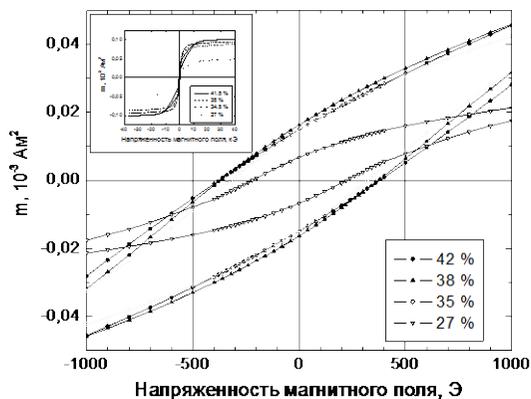


Рис. 3.11. Петли гистерезиса аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ при 4.5 К. Состав композитов показан на вставке в ат. %.

границ зерен и кристаллографической анизотропии. В компози- тах, даже при условии сохранения аморфной структуры у ме- таллических гранул, относительно высокие значения коэрци- тивной силы определяются эффективной анизотропией гранул

$$K_{ЭФ} = K_{муп} + K_{пов} + K_{форм} \quad (3.9)$$

(где $K_{муп}$ – константа магнитоупругой анизотропии, $K_{пов}$ кон- станта поверхностной и $K_{форм}$ константа анизотропии формы), которая, как следует из величины H_C (рис. 3.12), достаточно велика.

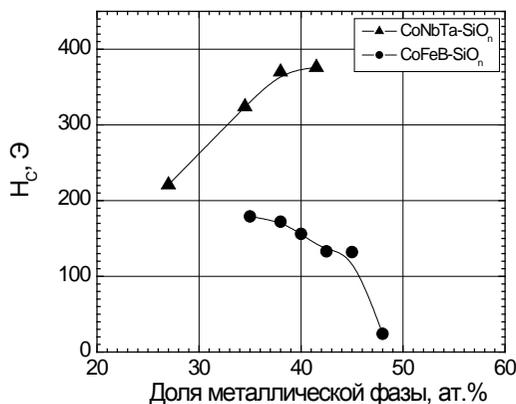


Рис. 3.12. Концентрационная зависимость коэрцитивной силы (H_C) аморфных гранулированных композитов $Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$ и $(Co_{86}Nb_{12}Ta_2)_x(SiO_n)_{100-x}$ при температуре 4.5 К.

Сопоставление с аморфными гомогенными сплавами по- казывает, что H_C аморфных наногранулированных композитов при низких температурах относительно велико, однако сопо- ставление с характерными значениями коэрцитивной силы для кристаллических композиционных материалов приводит к про-

тивоположному выводу. Например, в гранулированных компози-
тах Fe-SiO₂ при 6 К значения H_C варьируются от 500 до 3000 Э
в зависимости от размера металлических гранул, в композите
Co₅₂Al₂₀O₂₈ при 4,2 К H_C составляет 600-640 Э. В наночастицах
NiFe₂O₄ диаметром 6.5 нм коэрцитивная сила при 4.2 К соста-
вила ~4000 кЭ, а в композите Fe_{0.42}(MgF₂)_{0.58} H_C при 78 К до-
стигала 500 Э. Полагая, что коэрцитивность композитов в обла-
сти температур, меньших температуры бифуркации обусловле-
на только влиянием анизотропии, относительно низкие значе-
ния H_C аморфных композитов можно объяснить их структур-
ными особенностями, а именно отсутствием кристаллографиче-
ской анизотропии у гранул. Следует подчеркнуть, что вклад от
кристаллографической анизотропии может быть чрезвычайно
велик, так, например, в зависимости от кристаллической струк-
туры поля анизотропии для ГЦК-Co и ГПУ-Co составляют со-
ответственно 500 и 10000 Э, т.е. меняются более чем на поряд-
док.

Полученные концентрационные зависимости температу-
ры бифуркации и коэрцитивной силы (рис. 3.7 и 3.12) позволя-
ют оценить величину эффективной константы анизотропии
аморфных композитов и сопоставить эти значения с данными
для кристаллических композитов [61]. В общем случае для си-
стемы однодоменных, слабозаимодействующих металличе-
ских гранул выполняются следующие соотношения [18]:

$$\frac{H_C}{H_{C_0}} = 1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2}, \text{ где } H_{C_0} = \frac{2K_{\text{ЭФ}}}{I_S}. \quad (3.10)$$

Это выражение более корректное, нежели (3.8), которое спра-
ведливо только для $T=0$, поскольку учитывает изменение коэр-
цитивной силы при нагреве композита и включает в себя значе-
ние температуры бифуркации.

Полученные значения константы магнитной анизотро-
пии приведены на рис. 3.13, а также в табл. 3.2, вместе с лите-
ратурными данными для кристаллических композитов и спла-

вов, близких по составу к составу ферромагнитных гранул в исследованных материалах. Значения констант магнитной анизотропии аморфных композитов, принадлежащих разным системам, близки по величине: $K_{ЭФ} = (3,8 \div 5,6) \cdot 10^3$ Дж/м³ в системе $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $K_{ЭФ} = (5,2 \div 7,6) \cdot 10^3$ Дж/м³ в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, несмотря на то, что элементные составы гранул, значительно различаются. В первом случае металлическая фаза содержит два ферромагнитных элемента (кобальт и железо) практически в равном соотношении (51:49), общая доля которых в сплаве составляет 80 ат. %. Во второй системе в состав металлических гранул входит только один магнитный элемент – кобальт, атомная доля которого составляет 86 ат. %.

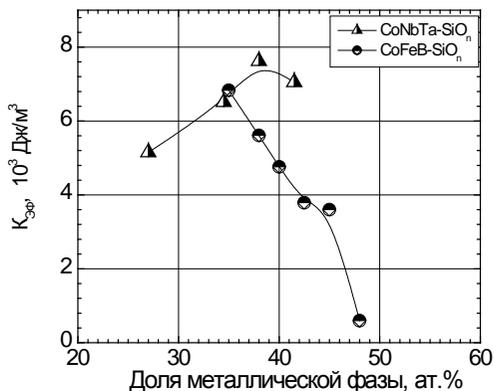


Рис. 3.13. Концентрационная зависимость константы эффективной магнитной анизотропии ($K_{ЭФ}$) аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Таблица 3.2

Значения константы магнитной анизотропии
некоторых наногранулированных и гомогенных материалов

Материал	Константа магнитной анизотропии, К (Дж/м ³)
Исследованные композиты (аморфные) ^H	
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) ₃₅ (SiO _n) ₆₅	6,8 · 10 ³
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) ₃₈ (SiO _n) ₆₂	5,6 · 10 ³
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) ₄₀ (SiO _n) ₆₀	4,8 · 10 ³
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) _{42,5} (SiO _n) _{57,5}	3,8 · 10 ³
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) ₄₅ (SiO _n) ₅₅	3,86 · 10 ³
(Co ₄₁ Fe ₃₉ B ₂₀) ₄₈ (SiO _n) ₅₂	0,6 · 10 ³
(Co ₈₆ Nb ₁₂ Ta ₂) ₂₇ (SiO _n) ₇₃	5,2 · 10 ³
(Co ₈₆ Nb ₁₂ Ta ₂) _{34,5} (SiO _n) _{65,5}	6,5 · 10 ³
(Co ₈₆ Nb ₁₂ Ta ₂) ₃₈ (SiO _n) ₆₂	7,6 · 10 ³
(Co ₈₆ Nb ₁₂ Ta ₂) _{41,5} (SiO _n) _{58,5}	7,1 · 10 ³
Объемные гомогенные материалы	
Co(ГПУ) - кристаллический ^M	K ₁ = 6,81 · 10 ⁵ K ₂ = 1,75 · 10 ⁵ [63]
Fe – кристаллический ^M	5,46 · 10 ⁴ [37, 64]
Co ₅₀ Fe ₅₀ – кристаллический ^R	K ₁ = – 6,8 · 10 ⁻¹ K ₂ = – 3,90 [37, 63]
(Co ₅₀ Fe ₅₀) ₇₇ Si ₁₀ B ₁₃ – аморфный ^R	K _н ~ 8 · 10 ² [65] K _н ~ 4 · 10 ² [32]
(Fe ₈₀ Ni ₂₀) ₇₈ Si _x B _{22-x} – аморфный ^R	K = (4 ÷ 10) · 10 ² [38]
(Co ₅₀ Fe ₅₀) ₉₀ Zr ₁₀ – аморфный	K _н ~ 0,28 (Дж/кг) [66]
(Co ₉₀ Mo ₁₀) ₉₀ Zr ₁₀ – аморфный	K _н ~ 0,01 (Дж/кг) [66]
Гранулированные композиты ^H (кристаллические)	
Fe ₅₀ (SiO ₂) ₅₀	~ 10 ⁶ [3]
Наночастицы Ni на поверхности SiO ₂	~ 10 ⁴ [18]
Co ₃₅ (SiO ₂) ₆₅	6 · 10 ⁵ [10]
Fe ₃ O ₄	3,5 · 10 ⁴ [179], 4,4 · 10 ⁴ [29]
CoFe-AgCu	~ 3 · 10 ⁴ [67]
Fe-Al ₂ O ₃	~ 4 · 10 ⁴ [9]

^H T = 4,5 K, ^M T = 20 K, ^R T = 293 K

Сопоставление значений констант магнитной анизотропии кристаллического сплава $\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$ (с точки зрения магнитных свойств его можно рассматривать как кристаллический аналог аморфного сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$) и чистого кобальта (аналог аморфного сплава $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2$) показывает, что разница составляет пять-шесть порядков (см. табл. 3.2). Анализ значений констант магнитной анизотропии гранулированных композитов с кристаллической структурой гранул показывает, что в таких композитах общий уровень значений $K_{\text{Эф}}$ составляет 10^4 – 10^6 Дж/м³, что на один–три порядка больше значений, полученных для $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. Таким образом, наличие аморфной структуры у гранулированных композитов приводит к значительному снижению значений магнитной анизотропии гранул по сравнению с композитами, обладающими кристаллической магнитной фазой. Вместе с тем анизотропия аморфных композитов остается высокой $(3\div 8)\cdot 10^3$ Дж/м³ по сравнению с чистыми аморфными металлическими сплавами. Данное обстоятельство связано со значительным вкладом в эффективную анизотропию аморфной наногранулы анизотропии формы и поверхностной анизотропии.

4. ГИГАНТСКОЕ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК

Магниторезистивный эффект, или магнитосопротивление (МС), заключается в изменении удельного электрического сопротивления материала при помещении его во внешнее магнитное поле. Абсолютное значение МС определяется в соответствии с выражением

$$\Delta R / R_0 = [(R(H) - R(0)) / R(0)] \cdot 100\% , \quad (4.1)$$

где $R(H)$ – электросопротивление материала в присутствии внешнего магнитного поля напряженностью H ; $R(0)$ – электросопротивление в нулевом магнитном поле.

Этот эффект наблюдается во многих проводящих гомогенных средах (металлы, металлические сплавы, полупроводники), однако абсолютная величина магнитосопротивления не превышает долей процента. Природа МС в гомогенных материалах Лоренцевская и заключается в искривлении траектории носителей заряда под действием магнитного поля. Вследствие этого магниторезистивный эффект положителен, то есть при увеличении напряженности магнитного поля электросопротивление материалов возрастает. Интерес к явлению магнитосопротивления и сама величина этого эффекта радикально изменились, когда уровень развития технологии позволил получать гетерогенные, многофазные материалы, с масштабom неоднородностей, составляющим единицы - десятки нанометров, многослойные тонкопленочные пленочные системы, а также монокристаллические пленки со сложной структурой (например, структурой перовскита). В таких материалах при определенных условиях наблюдается отрицательное МС, достигающее десятка процентов, а в случае монокристаллических перовскитов и многослойных структур –

и сотен процентов. Для таких значений магнитосопротивления были введены специальные термины: «гигантское магнитосопротивление» – применительно к гетерогенным материалам и «колоссальное магнитосопротивление» – применительно к монокристаллическим сплавам. В зависимости от элементного состава и физического механизма возникновения МС можно выделить три основные группы материалов, в которых имеет место большое по модулю и отрицательное по знаку магнитосопротивление (речь идет именно о материалах, так что искусственные структуры, например многослойные пленки, в данном случае рассматриваться не будут).

Колоссальное магнитосопротивление обнаруживается в сложных многокомпонентных оксидных соединениях со структурой перовскита. В качестве примера можно привести следующие соединения, в которых КМС достигает 100 %: $\text{Nd}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (А – щелочноземельный элемент), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

Гигантское магнитосопротивление в пределах 2–10 % наблюдается в нанокристаллических металлических сплавах, содержащих магнитную и немагнитную фазу. Наиболее известными системами в этом классе материалов являются Co-Cu (в них впервые и было обнаружено ГМС), Co-Ag, а также сплавы железа с простыми и благородными металлами Cu, Ag, Au, Pt.

Третий класс материалов, характеризующихся гигантским магнитосопротивлением, – это наногранулированные композиты металл-диэлектрик, содержащие ферромагнитную металлическую фазу в виде наноразмерных гранул, изолированных друг от друга в объеме диэлектрической матрицы. В последнее время в литературе все чаще вместо термина «гигантское магнитосопротивление» используется термин «туннельное магнитосопротивление», что более правильно, поскольку этот термин адекватно отражает физический механизм магнитосопротивления.

В данной главе будет рассмотрено магнитосопротивление материалов третьей группы - наногранулированных композитов металл-диэлектрик.

4.1. Природа магниторезистивного эффекта в гранулированных нанокompозитах металл–диэлектрик

Первичные сведения о наличии отрицательного магнитосопротивления в наногранулированных композитах относятся к началу семидесятых годов, когда были получены и исследованы первые композиты, содержащие ферромагнитные наногранулы – Ni-SiO₂. Было установлено, что магнитосопротивление в доперколяционных композитах отрицательно, и высказывалась идея о том, что наблюдаемое явление связано с основным механизмом электропроводности в композитах – со спинзависимым туннелированием электронов между соседними гранулами сквозь потенциальный барьер, формируемый диэлектриком. Было показано, что для туннелирования электрона между двумя ферромагнитными гранулами и образования, вследствие этого, пары противоположно заряженных гранул необходима дополнительная магнитная обменная энергия E_M . В общем виде величина магнитосопротивления определялась разницей значений энергии E_M в отсутствие и при наложении внешнего магнитного поля, ориентирующего моменты гранул:

$$\Delta R/R = [E_M(H) - E_M(0)]P/2kT, \quad (4.2)$$

где P – поляризация туннелирующих электронов. В свою очередь, магнитная обменная энергия E_M может быть выражена через спиновую корреляционную функцию соседних гранул:

$$E_M = \frac{1}{2} A[1 - \langle \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \rangle / S^2], \quad (4.3)$$

где величина спинов электронов в соседних гранулах \vec{S}_1 и \vec{S}_2 одинакова и равна S ; A – константа обменного взаимодействия. Фактически величина M_C определяется тем, насколько сильно различаются значения E_M в поле и при его отсутствии. В соответствии с выражением 4.3. это означает, что M_C зависит от того насколько сильно меняется взаимная ориентация спинов в соседних гранулах при воздействии внешнего магнитного поля. Поскольку наноразмерные гранулы, сформированные из ферромагнитных элементов, являются монодоменами, ориентация большинства спинов совпадает с ориентацией совокупного магнитного момента гранулы (в данном случае не рассматриваются поверхностные спины, ориентация которых может быть неколлинеарной относительно внутреннего объема гранулы). С другой стороны, макроскопически наногранулированный композит в области относительно высоких температур ($T > 150 - 200$ К) проявляет суперпарамагнитные свойства. В отсутствии внешнего поля магнитные моменты гранул являются нескоррелированными, их взаимная ориентация случайна, поскольку случайно ориентированы оси локальной анизотропии гранул. Помимо этого, магнитные моменты гранул постоянно совершают флуктуационные перевороты под действием тепловой энергии (см. раздел 3) и вследствие этого, даже если оси легкого намагничивания гранул параллельны, магнитные моменты гранул могут быть неколлинеарными. Вероятность туннелирования электронов между соседними гранулами в том случае, когда их магнитные моменты неколлинеарны очень низка (ниже это будет показано на качественной модели). Прикладываемое внешнее магнитное поле оказывает ориентирующее воздействие и формирует коллинеарную систему магнитных моментов гранул. Вероятность туннелирования электронов между гранулами, чьи моменты параллельны значительно выше, чем в первом случае и это приводит к росту туннельного тока через композит. Макроскопически это проявляется в виде снижения сопротивления материала. Таким образом, внешним полем можно влиять на взаимную ориента-

цию магнитных моментов гранул, обуславливая изменение электросопротивления композитов.

4.1.1 Качественная модель магнитосопротивления

Туннельное магнитосопротивление наблюдается в доперколяционных нанокompозитах, содержащих гранулы из ферромагнитных $3d$ элементов или их сплавов. Во многом наличие обсуждаемого эффекта определяется сложной зонной структурой ферромагнитных $3d$ металлов.

Спин-орбитальное взаимодействие в $3d$ переходных металлах является слабым поэтому зонную структуру для электронов со спином, ориентированным вверх и вниз можно рассматривать независимо. Вследствие этого энергетическая структура таких металлов представляется в виде совокупности двух подзон, в каждой из которых находятся электроны с определенным направлением спинов (условно говоря «спин вверх» и «спин вниз»). Переходные металлы имеют $4s$, $4p$ и $3d$ валентные электроны, различающиеся орбитальным моментом. Состояния $4s$ и $4p$ образуют sp -зону проводимости, в которой электроны имеют высокую кинетическую скорость и малую плотность состояний – считается, что именно они ответственны за проводимость $3d$ металлов. Зона d -электронов локализована в относительно узком энергетическом интервале и характеризуется высокой плотностью состояний, но низкой скоростью. Однако, в энергетическом интервале, в котором sp и d зоны перекрываются их уже нельзя рассматривать как независимые из-за сильной sp - d гибридизации, которая существенно модифицирует зонную структуру.

При температуре превышающей температуру Кюри подзоны расположены симметрично относительно шкалы энергии и число электронов с противоположными спинами одинаково – материал находится в парамагнитном состоянии (рис. 4.1, а). При охлаждении такого материала ниже температуры Кюри вследствие обменного взаимодействия для d -электронов энер-

гетически выгодным оказывается параллельная ориентация спинов. Энергия пары электронов, связанных взаимодействием и ориентирующих свои спины сонаправленно, оказывается ниже, чем энергия пары электронов с противоположно ориентированными спинами.

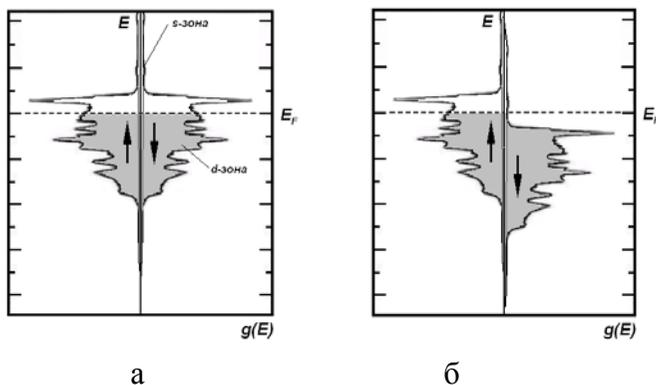


Рис. 4.1. Схема зонной структуры кобальта:
 а - при температуре выше температуры Кюри;
 б - при температуре ниже температуры Кюри.

Данная ситуация интерпретируется как переход электрона из одной подзоны в другую, сопровождающийся изменением направления спина и уменьшением его энергии. Таким образом, одна из энергетических подзон «смещается» вниз по шкале энергий, а общее число заполненных электронных состояний в ней увеличивается (рис. 4.1, б). Суммарный спиновый магнитный момент электронов в одной подзоне больше, чем в другой и эта разница формирует спонтанный магнитный момент ферромагнетика. Основной особенностью *3d*-ферромагнетиков (в частности Co и Fe) является то, что уровень Ферми расположен вблизи края *d*-зоны и когда возникает спонтанное расщепление подзон, то одна из них оказывается заполненной полностью (на рис. 4.1. это правая подзона в которой спины электронов ориен-

тированы вниз), а в другой - на уровне Ферми есть свободные состояния. Поскольку в данной ситуации число электронов с разной ориентацией спина различается можно использовать термин «поляризация» – отражая тот факт, что число носителей заряда с одной ориентацией спина больше, чем с другой.

Рассмотрим теперь упрощенные зонные структуры двух соседних ферромагнитных гранул, разделенных диэлектрическим барьером толщиной 1-2 нм (рис. 4.2 а, б). Следует заметить, что в рамках данной модели предполагается, что перенос заряда в доперколяционном нанокompозите возможен только за счет непосредственного туннелирования электронов между соседними гранулами. Переносом по диэлектрической матрице за счет прыжков по локализованным состояниям пренебрегают. Кроме того, в электропереносе участвуют только те электроны, энергия которых близка к уровню Ферми.

На рис. 4.2, а показаны энергетические зоны двух гранул вектора намагниченности которых сонаправлены. В этом случае электроны, находящиеся на плотнозаселенном уровне Ферми одной гранулы (левой), могут свободно туннелировать в незанятые состояния (с той же ориентацией спина) соседней гранулы (рис. 4.2, а). Туннелирование происходит поскольку исходное и конечное состояния электронов энергетически одинаковы. Если магнитные моменты гранул противоположны по направлению – ситуация с туннелированием совершенно иная. Электроны, находящиеся на уровне Ферми в частично заполненной подзоне (например, подзона со спинами, ориентированными «вверх») не могут туннелировать в соседнюю гранулу поскольку аналогичная подзона (со спином «вверх») полностью заполнена и на уровне Ферми нет свободных состояний (рис. 4.2, б).

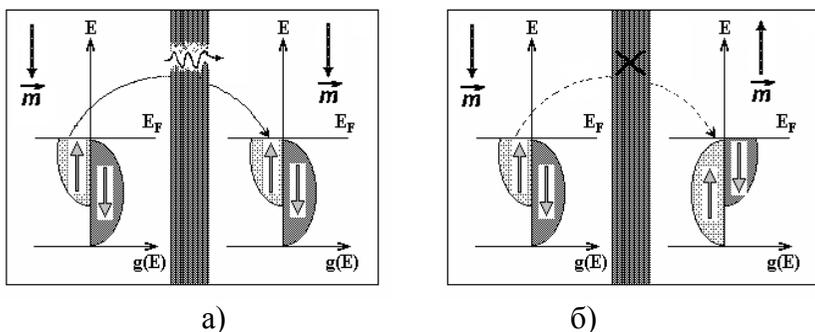


Рис. 4.2. Схема энергетического расщепления подзон в ферромагнитных наногранулах, с различной ориентацией векторов намагниченности: а – моменты сонаправлены; б – моменты антипараллельны.

В принципе, в соседнюю подзону (со спином «вниз») туннелирование возможно, однако для этого электрону необходимо изменить ориентацию своего спина (например, в результате электрон-фононного взаимодействия), но это уже не будет туннелирование поляризованных электронов, и оно не будет приводить к возникновению туннельного магнитосопротивления. Конфигурация, соответствующая рис. 4.2.а, реализуется в доперколяционных композитах, находящихся в сильном внешнем магнитном поле, конфигурация, соответствующая рис. 4.2.б, - в доперколяционных нанокompозитах в отсутствии внешнего поля. Таким образом, вероятность туннелирования электронов между ферромагнитными наногранулами зависит от спиновой поляризации электронов и от взаимной ориентации магнитных моментов гранул. Роль внешнего магнитного поля в данном случае сводится к созданию коллинеарной системы магнитных моментов гранул, что приводит к максимальному туннельному току через наногранулированную среду.

4.1.2. Количественные модели туннельного магнитосопротивления

К настоящему времени создано большое число количественных моделей магнитосопротивления, однако мы рассмотрим только две модели, которые можно назвать базовыми и которые отражают два различных подхода к количественному описанию процессов спин-зависимого туннелирования поляризованных электронов. Строго говоря, эти модели создавались для описания свойств единичного туннельного перехода (tunnel junction), однако, любой доперколяционный наноконпозит можно представить как совокупность большого числа единичных переходов, соединенных друг с другом случайным образом и тогда адекватность моделей не будет вызывать сомнений.

Первая модель спин-зависимого туннелирования была предложена Джулиери (M.Julliere) и развита в последующих работах (J.S.Moodera). В рамках модели рассматриваются два предельных ориентационных состояния ферромагнитных электродов (параллельная и антипараллельная ориентация магнитных моментов), разделенных тонким слоем изолятора, отвечающих максимальной и минимальной проводимости соответственно. Делокализованные электроны в ферромагнитных электродах являются спин-поляризованными, а величина магнитосопротивления такого туннельного перехода зависит от степени поляризации электронов, которая, в свою очередь, определяется спин-зависимой плотностью состояний на поверхности Ферми $D^{\uparrow\downarrow}$

$$P = [D^{\uparrow}(E_F) - D^{\downarrow}(E_F)] / [D^{\uparrow}(E_F) + D^{\downarrow}(E_F)], \quad (4.4)$$

где D^{\uparrow} и D^{\downarrow} – плотности состояний электронов с противоположно ориентированными спинами. В соответствии с классической моделью туннелирования проводимость перехода пропорциональна плотности состояний в «правом» и «левом» электро-

дах. Поэтому величина туннельного магнитосопротивления может быть выражена в следующем виде:

$$\Delta R/R = 2P_L P_R / (1 + P_L P_R), \quad (4.5)$$

где P_L и P_R – поляризация левого и правого электродов, соответственно. Это выражение известно, как формула Джулири (M.Julliere). Вместе с тем эта модель не в состоянии объяснить ряд экспериментальных фактов. Значения МС, рассчитанные в соответствии с (4.5) оказываются значительно выше, чем экспериментальные величины. Так, например, для туннельного перехода Со-диэлектрик-Со, для которых $P_{Co} \approx (35-45) \%$, магнитосопротивление должно быть порядка 22-35 %. Однако экспериментальные значения МС для туннельного перехода Со/Al₂O₃/Со дают меньшие значения – 5-10 %. Для наногранулированных композитов значения МС соизмеримы с этой величиной, но также меньше, чем предсказывается моделью: для композитов Со-Al-O магнитосопротивление достигает – 7-8 %, в отдельных случаях 10 %. Для композитов системы Со-SiO₂ МС оказывается еще меньше 4-6 %. Модель Джулири оказалась не в состоянии предсказать и определить зависимость МС от толщины и высоты барьера, и, пожалуй, самое главное, модель не предполагает температурной зависимости МС, тогда как в эксперименте наблюдается значительная температурная зависимость. Известно, например, что при изменении температуры от 4.2 до 300 К магнитосопротивление композитов меняется более чем в два раза.

Другая базовая модель туннелирования между двумя ферромагнитными электродами предложена Слончевски (J.C.Slonczewski). Эта модель рассматривает перенос заряда и, соответственно, электрический ток через прямоугольный барьер, разделяющий ферромагнитные металлы с почти свободными электронами. В модели Слончевски предполагается значительное влияние высоты туннельного барьера на ориентацию спинов электронов, туннелирующих через изолятор между

двумя ферромагнитными электродами, а, следовательно, на спиновую поляризацию и обменное взаимодействие между ферромагнетиками. В соответствии с моделью электропроводность через изолирующий барьер пропорциональна косинусу угла между векторами намагниченности металлических электродов:

$$\sigma = \sigma_0(1 + P^2 \cos \theta), \quad (4.6)$$

где θ - угол между векторами намагниченности металлических электродов. Из выражения (4.6) следует, что $(R_S - R_H) \sim (1 - \cos \theta)$. Здесь R_S – сопротивление перехода в состоянии магнитного насыщения (то есть $\theta=0$, а $\cos \theta=1$), R_H - сопротивление перехода в произвольном магнитном поле H , θ - угол между векторами намагниченности наногранул в поле H .

Применение этой модели к гранулированным композиционным материалам (которые можно представить как совокупность большого числа туннельных переходов ферромагнетик-диэлектрик-ферромагнетик), и усреднение по возможным соседним парам гранул позволило получить выражение, в котором фигурирует не угол между векторами, а макроскопический параметр - относительная намагниченность $\langle (1 - \cos \theta_{ij}) \rangle_{ij} = 1 - (I/I_S)^2$. Учет спиновой поляризации туннелирующих электронов, а также обменное взаимодействие (A) между туннелирующими электронами и электронами, находящимися в грануле, позволил получить выражение для магнитосопротивления, включающее приведенную намагниченность композита, легко определяемую в эксперименте:

$$\Delta R/R_0 = -(AP/kT) \cdot (I/I_S)^2, \quad (4.7)$$

либо в несколько иной форме:

$$\Delta R/R_0 = -[P^2(I/I_S)^2]/[1 + P^2(I/I_S)^2]. \quad (4.8)$$

Поскольку значение I/I_S лежит в пределах $0 \div 1$, а значение P всегда меньше единицы, магнитосопротивление оказывается пропорциональным квадрату приведенной намагниченности, нормированной на квадрат поляризации:

$$\Delta R/R_0 \approx -P^2(I/I_S)^2. \quad (4.9)$$

Экспериментально такая корреляция действительно наблюдается в целом ряде композитов.

4.2. Концентрационная зависимость магнитосопротивления гранулированных нанокомпозитов

Как было показано в первом разделе, морфология нанокомпозитов определяется соотношением фаз, формирующих материал. Если содержание металлической фазы мало (менее 40 – 50 ат. %), нанокомпозит является доперколяционным и представляет собой совокупность неконтактирующих друг с другом металлических наногранул, случайным образом распределенных в диэлектрической матрице. Если концентрация металлической фазы больше 50 – 60 ат. %, нанокомпозит находится за порогом перколяции и представляет собой металлическую матрицу с диэлектрическими областями, имеющими, как правило, вид узких и протяженных образований длиной несколько единиц – десятков нанометров. Точно так, же в зависимости от морфологии нанокомпозитов, меняются механизмы электропереноса. Очевидно, что как наличие эффекта магнитосопротивления, так и его величина должны зависеть и определяться соотношением металлической и диэлектрической фаз. Действительно, концентрационная зависимость магнитосопротивления нанокомпозитов крайне немонотонная. В диэлектрической области композитов вдали от порога перколяции наблюдаются небольшие значения магнитосопротивления. По мере увеличения концентрации металлической фазы и приближению к порогу перколяции значения MC возрастают, достигая максимума вблизи порога. При

дальнейшем увеличении доли металлической фазы МС резко уменьшается по величине и эффект практически пропадает. Такая зависимость характерна для любых нанокompозитов: как для нанокompозитов с одноэлементной кристаллической металлической фазой (Ni-SiO_2 и Co-SiO_2 , Co-Al-O), так и для нанокompозитов с многоэлементными аморфными металлическими фазами. Данные, приведенные на рис. 4.3., показывают, что относительно к элементному содержанию металлической фазы зависимости абсолютно одинаковы, что полностью согласуется с общей моделью туннельного магнитосопротивления. Действительно, туннельная проводимость в наногранулированном композиционном материале определяется проницаемостью диэлектрического барьера, причем проводимость экспоненциально возрастает с уменьшением ширины барьера. Иными словами, число туннелирующих сквозь барьер электронов возрастает при уменьшении расстояния между соседними гранулами. Вблизи порога перколяции морфология композитов такова, что слой диэлектрика между гранулами минимален – речь идет о таких толщинах, при которых диэлектрическая прослойка сохраняет свою сплошность, гранулы остаются электрически изолированными друг от друга и магнитно-нескоррелированными (взаимодействие между магнитными моментами гранул отсутствует). Возможно, конечно, образование небольших металлических кластеров из двух-трех гранул, но это не влияет на механизм электропроводности в целом. В такой ситуации, когда с точки зрения проницаемости диэлектрического барьера реализованы оптимальные условия для туннелирования, возможность изменения величины туннельного тока посредством внешнего магнитного поля максимальна. При увеличении доли металла относительно концентраций, соответствующих максимуму МС, средний диаметр гранул растет, а расстояние между ними уменьшается настолько, что обменное взаимодействие между электронами, принадлежащими соседним гранулам, становится сопоставимо с тепловой энергией и в композитах начинается формирование макроскопических доменов, объединяющих в себе

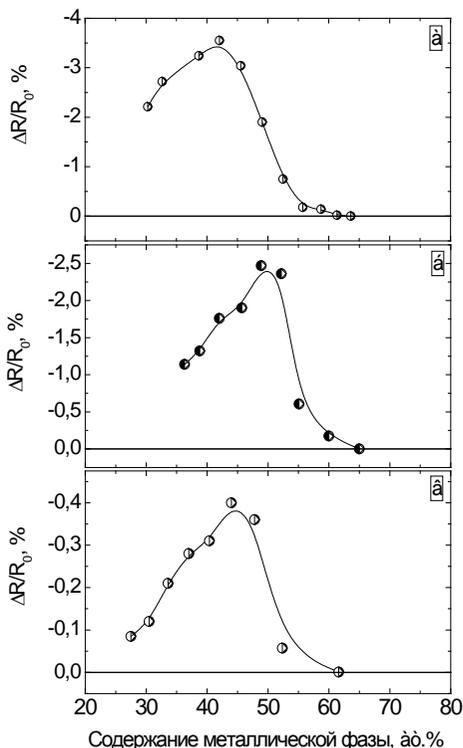


Рис. 4.3. Концентрационная зависимость ГМС аморфных гранулированных композитов. Величина магнитосопротивления композитов определялась в магнитном поле напряженностью 11 кЭ: а – $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; б – $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$; в – $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

некоторое число магнитно-скоррелированных гранул. Наличие ферромагнитного упорядочения магнитных моментов гранул в макродоменах является неблагоприятным фактором для МС и приводит к уменьшению величины магниторезистивного эффекта. Помимо этого, увеличение размеров гранул приводит к тому,

что они начинают механически контактировать друг с другом, формируя протяженные цепочки (металлические кластеры) с соответствующей проводимостью. Следовательно, снижается число диэлектрических барьеров, которые необходимо преодолеть носителям заряда (электронам) для обеспечения протекания тока через весь образец, – начинает изменяться механизм электропереноса через композит.

Уместно сопоставление данной ситуации в наногранулированных композитах с магнитосопротивлением единичного туннельного перехода ферромагнитный металл/диэлектрик/ферромагнитный металл, для которых проводились исследования влияния толщины диэлектрического барьера на величину магнитосопротивления. Показано, что в зависимости от материала электродов ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ или $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}_{50}\text{Fe}_{50}$) максимум значения магнитосопротивления приходится на толщины 0,7-1,5 нм, т.е. на значения, близкие к критической толщине, при которой пленка диэлектрика является сплошной, однако ферромагнитного упорядочения магнитных моментов электродов нет – полная аналогия с описанной выше концентрационной зависимостью.

Таким образом, концентрационное положение максимума магнитосопротивления, наблюдаемое в композитах вблизи порога перколяции, – это, прежде всего, следствие геометрических особенностей этих материалов при пороговых концентрациях, предшествующих смене механизма проводимости. Часто положение максимума МС на соответствующей (концентрационной) зависимости служит критерием для определения концентрационного положения порога перколяции.

Абсолютное значение магнитосопротивления композита в некотором смысле является условной величиной. Значение МС, определяемое в эксперименте, пропорционально величине напряженности магнитного поля, в котором измеряется электросопротив-

тивление композита, сравниваемое затем с электросопротивлением этого материала в отсутствие поля. Например, на рис. 4.4 и 4.5 представлены полевая зависимость МС и концентрационная зависимость МС, измеренные при различных значениях напряженности магнитного поля для композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$. В зависимости от напряженности магнитного поля магнитосопротивление композита определенного состава может быть близким к максимальному значению МС, обнаруживаемому в данной системе в том же магнитном поле, или, напротив, быть очень незначительным, как это наблюдается, например, в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{49}(\text{SiO}_2)_{51}$ (рис. 4.5). Поэтому при рассмотрении и сопоставлении МС в гранулированных композитах важна величина напряженности магнитного поля, в котором проводилось измерение. Наиболее корректным значением является величина магнитосопротивления, определяемая в состоянии магнитного насыщения композита. При прочих фиксированных внешних параметрах (температура, электрические параметры измерения величины МС и т.п.) состояние магнитного насыщения соответствует максимальному значению МС, поскольку в этом случае магнитные моменты гранул оказываются практически полностью параллельны друг другу и дальнейшее увеличение напряженности поля не может обеспечить условия для продолжения роста туннельного тока. С другой стороны, для практического применения материалов, обладающих МС, необходимо, чтобы большие значения магнитосопротивления реализовывались в относительно небольших полях (десятки – сотни эрстед). Поэтому важным моментом при анализе МС является то, что изменение электросопротивления композита при изменении напряженности магнитного поля (фактически, производная по полю) в значительной степени зависит от состава композита.

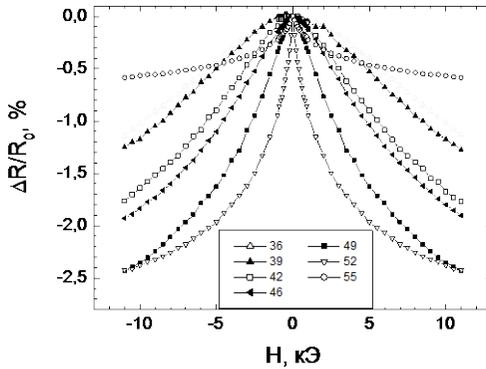


Рис. 4.4. Зависимость магнитосопротивления гранулированных композитов системы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от напряженности магнитного поля. Содержание металлической фазы в композите (ат.%) показано на вставке.

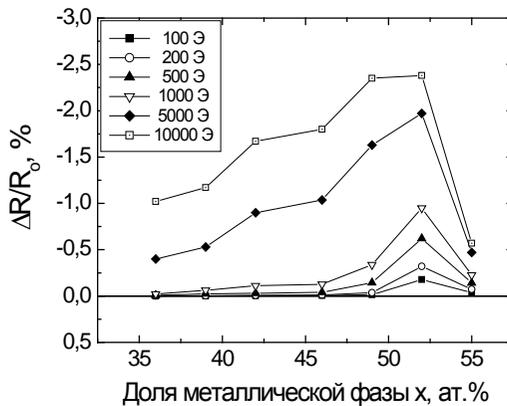


Рис. 4.5. Концентрационная зависимость магнитосопротивления аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, измеренная при различных значениях напряженности магнитного поля (указаны на вставке).

На рис. 4.6 представлена полевая зависимость приращения магнитосопротивления при малом увеличении напряженности магнитного поля $\Delta(MC)/\Delta H$ в композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$, количественно выражающая скорость изменения MC , где MC – величина магнитосопротивления, а H – напряженность магнитного поля. Приведенные данные свидетельствуют о том, что максимальные изменения электросопротивления композитов при увеличении поля наблюдаются вблизи порога перколяции. В явном виде эта особенность показана на вставке рис. 4.6, где величина $\Delta(MC)/\Delta H$ для всех композитов определялась в поле напряженностью 400 Э. Чем больше количество диэлектрика, входящего в состав композита, тем меньше $\Delta(MC)/\Delta H$ в малых полях. В композитах с большим содержанием диэлектрика наблюдается даже некая инверсия, т.е. в области полей менее 500 Э магнитосопротивление композитов составляет доли процента, однако в более высоких полях оно достигает 1 % и более (рис.4.4, 4.5). В соответствии с этим и величина $\Delta(MC)/\Delta H$ составляет 10^{-5} - 10^{-4} Э⁻¹ в области полей $H < 500$ Э, увеличиваясь соответственно на порядок при увеличении поля до 2-4 кЭ.

4.3. Корреляция намагниченности и магнитосопротивления композитов

Величина изменения магнитосопротивления при увеличении напряженности поля $\Delta(MC)/\Delta H$ (вставка рис. 4.6) коррелирует с магнитными характеристиками композитов, а именно с магнитной проницаемостью, и связана с процессами намагничивания суперпарамагнитного ансамбля ферромагнитных наногранул. Использование теоретической модели Слончевски для туннельного перехода и её интерпретации

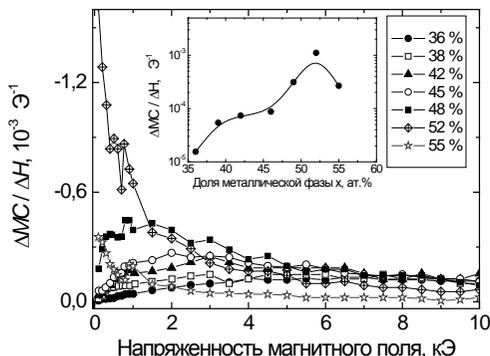


Рис. 4.6. Полевая зависимость приращения значения магнитосопротивления $\Delta(MC)/\Delta H$ в композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_2)_{100-x}$. Содержание металлической фазы в композитах приведено в ат. %. На вставке показана концентрационная зависимость $\Delta(MC)/\Delta H$, вычисленная для $H=400$ Э.

для гранулированных композитов, сделанной в работе Инои и Маекави (Inoue, Maekawi) (выражения (4.6)-(4.9)), позволяет ответить на вопрос: действительно ли процесс изменения электросопротивления нанокompозитов во внешнем магнитном поле определяется процессом намагничивания. С этой целью проводится сопоставление полевых зависимостей магнитосопротивления и нормированного квадрата приведенной намагниченности (I/I_S). На рис. 4.7, 4.8 показаны примеры такого сопоставления для композитов с разными диэлектрическими фазами и различной долей металлической фазы. Нормировка значений квадрата приведенной намагниченности осуществляется таким образом, чтобы при максимальных значениях напряженности магнитного поля, достигаемых в эксперименте, значения $\Delta R/R$ и $(I/I_S)^2$ совпали.

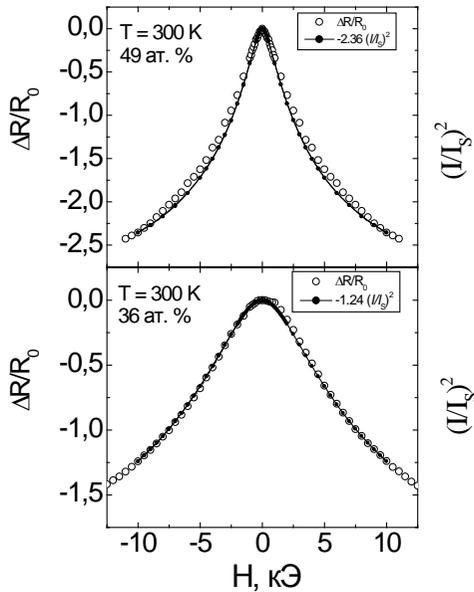


Рис. 4.7. Зависимость магнитосопротивления и нормированного квадрата приведенной намагниченности аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{49}(\text{SiO}_2)_{51}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{36}(\text{SiO}_2)_{64}$ от напряженности внешнего магнитного поля.

Несмотря на то, что при нормировке в качестве величины M_S как правило принимаются значения намагниченности, измеренные в поле $10 \div 20$ кЭ, наблюдается хорошее совпадение кривой магнитосопротивления и нормированной кривой $(I/I_S)^2$. Важно также то, что подобное соответствие выполняется как для составов, находящихся вблизи порога перколяции (49 и 46 ат.% металлической фазы), так и в области, богатой диэлектриком (36 и 38 ат.% металлической фазы). Следовательно, изменение

электросопротивления композитов, происходящее при наложении внешнего магнитного поля, определяется процессами перемагничивания гранул. Морфология композита, в данном случае, не играет существенной роли, в то время как для абсолютной величины МС морфология композита, безусловно, важна.

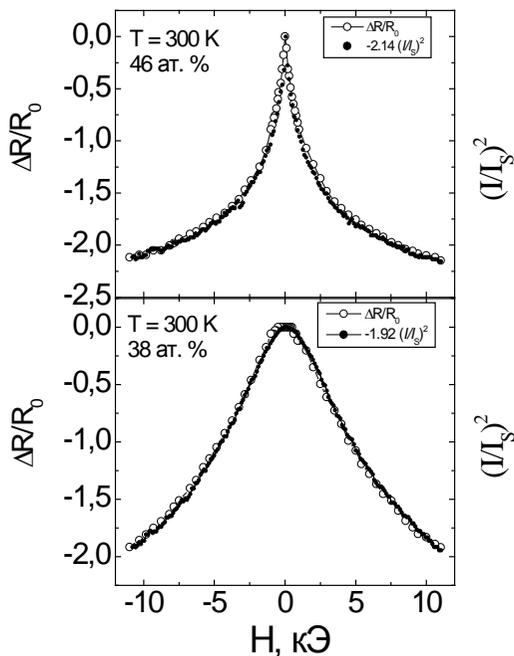


Рис. 4.8. Зависимость магнитосопротивления и нормированного квадрата приведенной намагниченности аморфных гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{46}(\text{Al}_2\text{O}_n)_{54}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{38}(\text{Al}_2\text{O}_n)_{62}$ от напряженности внешнего магнитного поля.

4.4. Влияние охлаждения гранулированных нанокompозитов на величину магнитосопротивления

Исследования магнитных характеристик гранулированных композитов свидетельствуют о том, что при понижении температуры намагниченность композитов растет вследствие уменьшения разориентрующего действия тепловой энергии на магнитные моменты гранул. С другой стороны, как теоретически, так и экспериментально показано, что изменение электросопротивления гранулированных композитов в магнитном поле (собственно, магнитосопротивление) определяется процессами перемагничивания гранулированных материалов. Очевидный вопрос, возникающий в этой связи: как будет вести себя магнитосопротивление гранулированных композитов при охлаждении до температур, при которых еще не сказываются размерные и квантовые эффекты.

Сопоставление значений магнитосопротивления гранулированных композитов, содержащих разные материалы диэлектрической и металлической фаз, измеренные при 300 и 77 К (рис. 4.9), свидетельствуют о том, что, несмотря на различия в элементном составе фаз, поведение МС абсолютно одинаково. Характер изменения МС композитов зависит от того, в какой концентрационной области относительно порога перколяции находится конкретный состав. В качестве примера на рис. 4.10 показаны полевые зависимости магнитосопротивления композитов в системе $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-SiO}_n$ для 300 и 77 К. Как следует из приведенных данных, охлаждение композитов до 77 К, в том случае, когда их состав находится до порога перколяции, приводит к увеличению магнитосопротивления в три–четыре раза (композиты с 36–46 ат.% металлической фазы). В композитах же, расположенных в области порога перколяции и за ним (концентрации, соответствующие формированию проводящих кластеров), магнитосопротивление при охлаждении либо остается

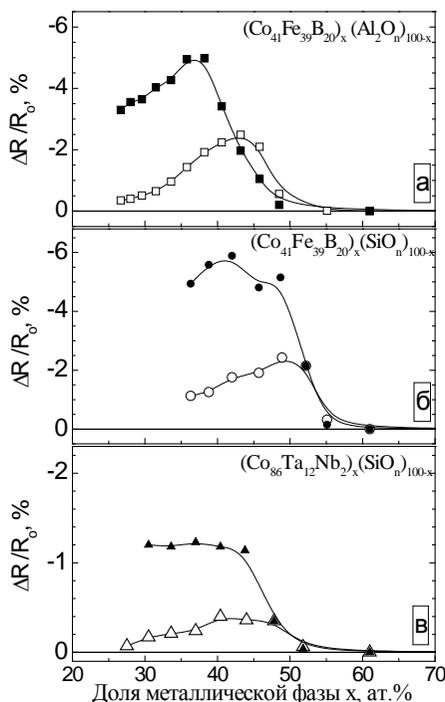


Рис. 4.9. Концентрационная зависимость гигантского магнитосопротивления аморфных гранулированных композитов $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-Al}_2\text{O}_n$ (а), $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}\text{-SiO}_n$ (б) и $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2\text{-SiO}_2$ (в) при 300 К (белые символы) и 77 К (черные символы). Значения ГМС определялись в поле 11 кЭ.

практически без изменения ($x = 52$ ат.%), либо уменьшается ($x = 55$ ат.%). Основываясь только на представлениях о механизмах электропереноса в гранулированных композитах, достаточно сложно найти объяснение для подобного изменения магнитосопротивления. Однако в рамках модели Слончевски и на основе анализа кривых намагничивания композитов объяснить наблюдаемое изменение МС оказалось достаточно просто.

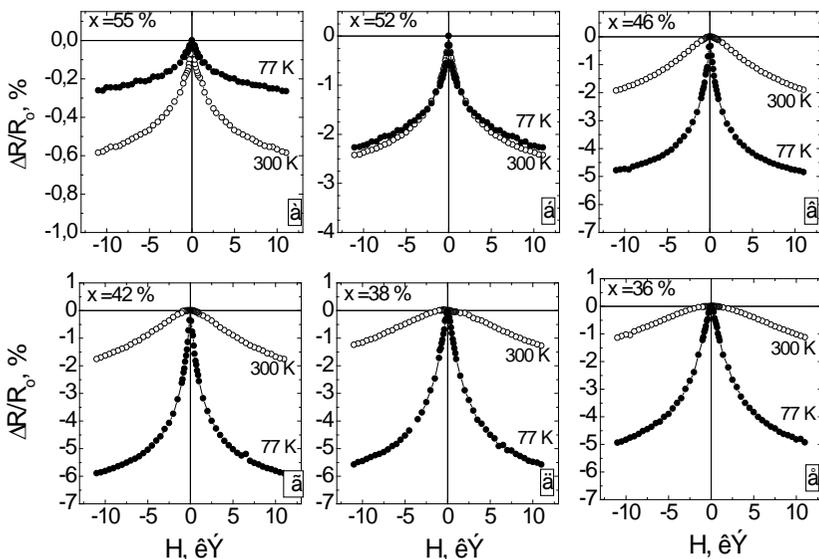


Рис. 4.10. Полевые зависимости магнитосопротивления гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, измеренные при температуре 300 и 77 К. Доля металлической фазы в композите (x) приведена на графиках в ат. %.

Рассмотрим две области составов: до порога и за порогом перколяции. Композит с максимальным (в исследованном интервале составов) содержанием металлической фазы – $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_n)_{45}$ – находится за порогом перколяции. Следовательно, в структуре этого композита содержатся проводящие (металлические) кластеры, состоящие из большого числа контактирующих друг с другом гранул. Механизм электропереноса в композите смешанный, с большой долей металлической проводимости по проводящим кластерам. Наличие проводящих кластеров приводит к низким значениям магнитосопротивления, поскольку число диэлектрических барьеров, разде-

ляющих металлические включения в композите мало, и основным механизмом электропереноса в композите является движение свободных носителей заряда по проводящим каналам. Существование металлических кластеров (даже при условии, что это не бесконечный кластер) и уменьшение расстояния между гранулами (кластерами) в композитах, находящихся за порогом перколяции, приводит к появлению ферромагнитного упорядочения магнитных моментов гранул и образованию макродоменов. Как было показано ранее, туннельная проводимость в пределах макродоменов не вносит вклада в магнитосопротивление. При охлаждении композита от 300 до 77 К уменьшение разориентирующего действия тепловой энергии kT может приводить к формированию новых макродоменов и увеличению размеров старых. Макроскопически это выражается в возрастании намагниченности композита относительно значений, наблюдаемых при комнатной температуре. Характер кривых намагничивания композита $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_n)_{45}$, измеренных при 300 и 77 К (рис. 4.11,а), подтверждает это. С другой стороны, рост числа и увеличение размеров макродоменов должен приводить к уменьшению магнитосопротивления рассматриваемого композита. Действительно, в этом случае число диэлектрических барьеров, разделяющих металлические области с неколлинеарно ориентированными векторами намагничивания, будет меньше. Экспериментально в композите $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_n)_{45}$ наблюдается именно снижение величины МС (рис. 4.9,б и 4.10,а).

Композиты, находящиеся до порога перколяции ($x \leq 46$ ат.%), находятся в суперпарамагнитном состоянии, и процессы переориентации магнитных моментов гранул в отсутствие внешнего магнитного поля происходят нескоррелированно. Ориентационное воздействие магнитного поля является причиной возникновения МС в композитах, однако при этом необходимо учитывать наличие термических флуктуаций магнитных моментов гранул, снижающих значение намагниченности суперпарамагнитных композитов в магнитном поле и, следовательно, препятствующих максимальным значениям МС при от-

носителем высоких температур. Рост намагниченности суперпарамагнитных композитов в фиксированном поле при охлаждении (рис. 4.11) есть отражение снижения флуктуационного разброса векторов намагниченности гранул относительно направления внешнего поля. Учитывая, что величина МС пропорциональна квадрату относительной намагниченности композитов (выражение 4.9), а также данные, приведенные на рис. 4.7 и 4.8, логично связать рост МС при охлаждении композитов (рис. 4.9, 4.10) с увеличением их намагниченности (рис. 4.11).

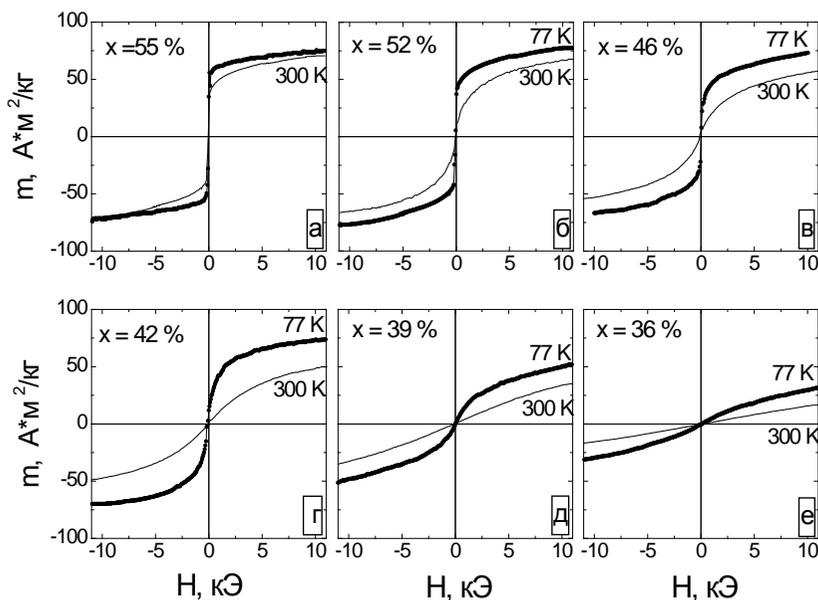


Рис. 4.11. Полевые зависимости удельного магнитного момента гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, измеренные при 300 и 77 К. Доля металлической фазы в композите (x) приведена на графиках в ат. %.

Однако прямое сопоставление изменения намагниченности и МС не приводит к выявлению количественной корреляции.

Проблема в том, что при подобном сопоставлении важно не абсолютное изменение величины МС или намагниченности, а относительное. Иными словами, важно определить, насколько изменились сравниваемые величины по отношению к значениям, измеренным при 300 К. Относительное изменение намагниченности композита при понижении температуры фактически характеризует степень изменения телесного угла (Ω), в пределах которого вектора намагниченности гранул могут совершать термические флуктуации относительно направления внешнего магнитного поля (речь идет о таких внешних условиях, что $K_{эф}V < kT$ и $kT < mH$, где m – магнитный момент гранулы). Таким образом, все возможные значения углов θ_{ij} между векторами намагниченности двух соседних гранул i и j находятся в пределах телесного угла Ω ($\theta_{ij} \leq \Omega$). Охлаждение композитов приводит к уменьшению Ω , что влечет за собой рост намагниченности и рост магнитосопротивления в соответствии с моделью (4.7). На рис. 4.12 приведены концентрационные зависимости относительного изменения квадрата магнитного момента композитов $[(m_{77}^2 - m_{300}^2)/m_{77}^2]$ и магнитосопротивления $[(MC_{77} - MC_{300})/MC_{300}]$ при изменении температуры от 300 до 77 К (предполагается, что поляризация электронов не меняется с температурой). Приведенные экспериментальные данные действительно свидетельствуют о наличии линейной корреляции между изменением намагниченности композитов и МС. Следовательно, увеличение значений МС, наблюдаемое в наногранулированных композитах при их охлаждении от 300 до 77 К, обусловлено возрастанием степени коллинеарности магнитных моментов суперпарамагнитных гранул вследствие уменьшения разориентирующего действия тепловой энергии.

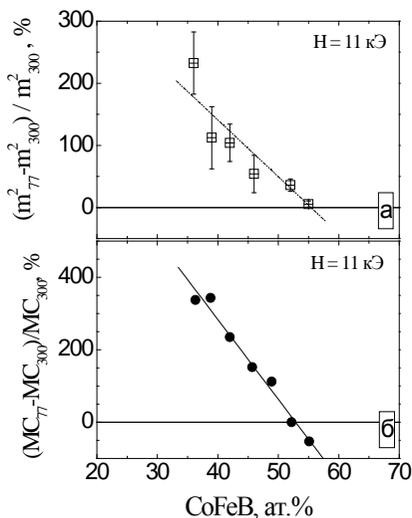


Рис. 4.12. Концентрационная зависимость относительно изменения квадрата удельного магнитного момента гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ (а) и относительно изменения магнитосопротивления (б) при охлаждении образцов от 300 до 77 К.

4.5. Зависимость магнитосопротивления гранулированных нанокompозитов от элементного состава металлической фазы

4.5.1. Корреляция магнитосопротивления и магнитострикции металлической фазы нанокompозитов

Одним из вопросов, возникающих при анализе магнито-транспортных свойств наногранулированных композитов, является вопрос о том, какой параметр (или их совокупность) определяет величину гигантского магнитосопротивления. Хорошо

известно, что в пределах одной системы (одни и те же материалы фаз при их различном соотношении) максимум МС приходится на порог перколяции, и это обусловлено морфологическими особенностями композитов. Анализ опубликованных данных, посвященных исследованию магнитосопротивления в гранулированных композитах, позволил представить величину МС как функцию состава диэлектрической матрицы и элемента, из которого сформированы металлические гранулы (табл. 4.1). Приведенные данные свидетельствуют о том, что в целом влияние элементного состава на величину МС велико и в зависимости от элементов, формирующих фазы композитов, магнитосопротивление различается в 10 раз.

Таблица 4.1

Зависимость величины гигантского магнитосопротивления гранулированных композитов от материала диэлектрика и ферромагнитных гранул
(все значения получены при 300 К)

Диэлектрик	Материал гранул		
	Fe	Co	Ni
Al-O	3-4 %	6-10 %	–
Si-O	2-3 %	2-4 %	0.6-1 %
Mg-O	4 %	–	–
Hf-O	4 %	–	–
Pb-O	10 %	–	–
Mg-F	6-7 %	6-7 %	–

К сожалению, сопоставление приведенных данных не позволяет в полной мере определить зависимость МС от состава. Композиты, цитируемые в таблице, получены разными методами, что предопределяет различие между сравниваемыми материалами. Например, дефектность диэлектрической фазы у композитов, полученных разными способами, различна (хотя бы вследствие разного отклонения от стехиометрии), различна степень окисления металлических гранул, полученных в аргоне или при добавлении кислорода в камеру, и т.п. Сравнимые значения МС получены в магнитных полях разной напряженности (обычно максимальные значения H варьируются от 10 до 20 кЭ, а ведь максимальная величина напряженности магнитного поля определяет в конечном итоге и значения МС (см., например, рис. 4.5). Наконец, использовались разные методы определения величины магнитосопротивления, что также не является благоприятным фактором при сравнении экспериментальных значений. Вместе с тем, даже с учетом всех этих факторов, можно сделать вывод о том, что в композитах с гранулами из никеля МС является минимальным, в то время как в композитах на основе кобальта магнитосопротивление максимально. Основываясь на модели Julliere можно объяснить разную величину магнитосопротивления композитов различиями в коэффициентах поляризации электронов. Известно, что коэффициенты поляризации электронов в кобальте и железе примерно равны (40 ÷ 45 %, хотя в ряде публикаций показано, что в кобальте поляризация электронов несколько выше, чем в железе) и превышают коэффициент поляризации в никеле (33 %). Однако эта разница не настолько велика, чтобы можно было однозначно объяснить наблюдаемое различие в величинах МС (табл. 4.1).

Исследования композитов со сложными ферромагнитными фазами показывают, что замена одной ферромагнитной фазы на другую, при том же самом материале диэлектрика, может приводить к изменению величины МС на порядок (!) (рис. 4.3 а и в). На рис. 4.13 показаны концентрационные зависимости МС для нанокompозитов, различающихся материалом ме-

таллической и диэлектрической фаз. Следует особо подчеркнуть, что при получении данных образцов обеспечивались одинаковые условия их формирования, включающие в себя конфигурацию мишеней (число и интервалы между диэлектрическими навесками), давление аргона, режимы распыления, время напыления и т.п. В результате были получены композиты, идентичные как по геометрическим (толщина пленок), так и по физическим (состав фаз, неопределенность оксидов диэлектрической фазы, содержание остаточных газов в материале и т.п.) параметрам. Поэтому сопоставление величины МС, измеренной во всех исследованных композитах одним и тем же методом и в поле фиксированной напряженности, являлось абсолютно корректным. Те различия, которые наблюдаются в значениях МС, обусловлены именно разницей в физических свойствах фаз, формирующих композиты, а не условиями получения или условиями измерения.

Первый вывод, который можно сделать на основе анализа полученных данных (рис. 4.13), заключается в том, что замена диэлектрической матрицы при неизменности состава металлической фазы не приводит к изменению максимальной величины МС. Наблюдается лишь смещение максимума МС (иными словами, смещение порога перколяции) в область составов с большим содержанием металлической фазы при замене оксида алюминия на оксид кремния. Смещение порога перколяции при замене диэлектрической фазы обусловлено меньшей способностью кремния, относительно алюминия, связывать кислород, что следует из сравнения мольных энергий Гиббса образования соответствующих оксидов: -1582 кДж/моль для Al_2O_3 , и -855 кДж/моль для SiO_2 . Поэтому, в случае диэлектрической фазы из оксида кремния поверхностное окисление металлических гранул больше по сравнению с композитами, содержащими оксид алюминия, и отсюда повышается предельная концентрация металлической фазы, необходимая для формирования перколяционных кластеров.

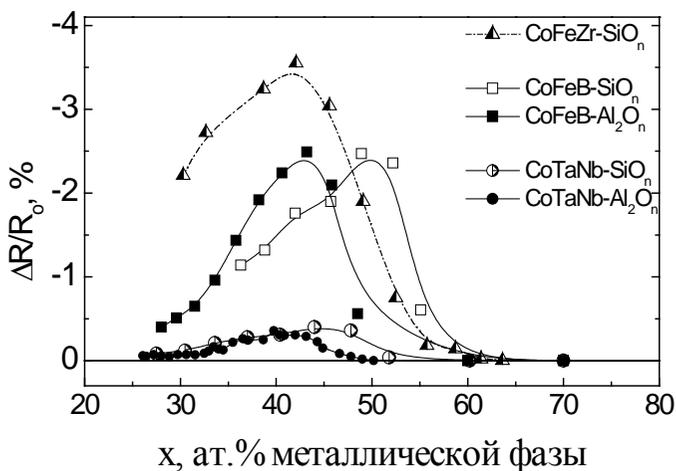


Рис. 4.13. Концентрационная зависимость МС аморфных гранулированных композитов при различном сочетании металлических $[(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})]$ и диэлектрических $[\text{SiO}_n$ и $\text{Al}_2\text{O}_n]$ фаз. Величина магнитосопротивления композитов определялась в магнитном поле напряженностью 11 кЭ.

Второй вывод заключается в том, что максимальное значение МС в композитах коррелирует с величиной магнито-стрикции насыщения металлической фазы. Действительно, значения магнито-стрикции насыщения (λ_S) сплавов, из которых сформирована металлическая фаза композитов, различны: $\lambda_S = 5 \cdot 10^{-6}$ в сплаве $\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2$, $\lambda_S = 21 \cdot 10^{-6}$ в сплаве $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ и $\lambda_S = 28 \cdot 10^{-6}$ в сплаве $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что чем выше магнито-стрикция насыщения материала ферромагнитных гранул, тем большее значение магнитосопротивления регистрируется в си-

стеме. На основе полученной корреляции оказалось возможным дать объяснения и результатам, представленным в литературе, однако без должного толкования. Например, в работе, опубликованной японской группой, занимающейся исследованиями гранулированных композитов (S.Ohnuma, H.Fujimori с сотр.), приводится зависимость значений МС композитов ($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$)-(Mg-F) от величины x (где $0 \leq x \leq 1$) с максимумом МС при $x = 0,4-0,5$. В свою очередь, на концентрационной зависимости магнитострикции поликристаллических сплавов $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ также имеется максимум при $x = 0,6-0,7$. Следовательно, и в этой системе, налицо корреляция между величиной магнитострикции металлической фазы и магнитосопротивлением композита.

4.5.2. Влияние магнитострикции насыщения металлической фазы на магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов

Поскольку явление магнитострикции заключается в деформации магнетика при его намагничивании, наиболее простым объяснением наблюдаемой корреляции между величиной магнитострикции насыщения λ_S и МС (рис. 4.14) могло бы быть изменение расстояния между гранулами, приводящее к увеличению туннельной проводимости вследствие уменьшения ширины диэлектрического барьера и соответственно уменьшения энергии активации. Однако такое предположение не верно. Прямая оценка изменения линейных размеров гранулы, при ее намагничивании до насыщения, приводит к пренебрежимо малой величине. Действительно, если принять за среднее значение магнитострикции насыщения величину $\lambda_S \sim 20 \cdot 10^{-6}$ (рис. 4.14) и учесть, что магнитострикция определяется отношением удлинения объекта к исходной длине ($\Delta l/l$), можно оценить насколько «вытянется» гранула при ее намагничи-

вании до насыщения. Для среднего диаметра гранул $l = 5$ нм величина изменения диаметра гранулы составит $\Delta l = 10^{-13}$ м.

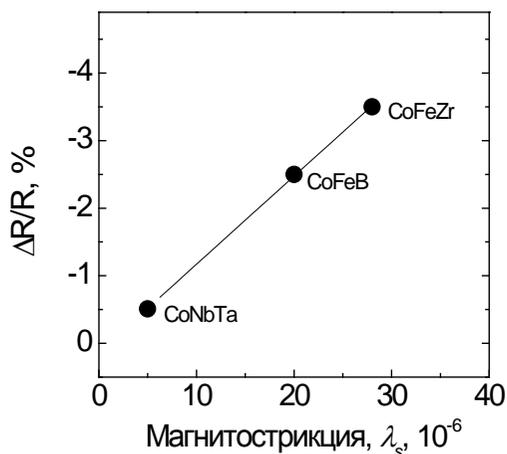


Рис. 4.14. Зависимость максимального значения МС в аморфных наногранулированных композитах $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{12}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ от магнитострикции насыщения сплава, формирующего металлическую фазу композитов $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2, \text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$ и $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})$.

То есть при достижении композитом состояния магнитного насыщения, когда магнитные моменты всех гранул параллельны, расстояние между гранулами изменяется на величину порядка 10^{-13} м, что на два порядка меньше среднего атомного диаметра. Очевидно, что геометрический аспект, связанный с магнитострикцией, не может привести к изменению проводимости. Прямые оценки изменения величины электросопротивления композита на основе модели Шенга-Абелеса (Sheng, Abeles), с учетом изменения межгранульного расстояния, вы-

званного магнитострикцией, также дают пренебрежимо малую величину, на несколько порядков (!) меньшую, чем реальные значения магнитосопротивления, наблюдаемые в эксперименте.

Магнитосопротивление является интегральной характеристикой, зависящей как от намагниченности материала, так и от плотности электронных состояний на уровне Ферми. В электропереносе через наногранулированную среду преимущественно принимают участие электроны, находящиеся вблизи уровня Ферми гранул и отличающиеся от него на величину «зарядовой энергии» (Кулоновской энергии). В свою очередь, магнитострикция в зонных магнетиках обусловлена тем, что расщепление d -подзон, под действием обменного взаимодействия коллективизированных электронов, приводит к увеличению кинетической энергии электронов, что в принципе способно разрушить ферромагнетизм. Однако энергетически более выгодным оказывается сохранение ферромагнетизма за счет увеличения объема магнетика, что, собственно, и является причиной обменной магнитострикции. Чем сильнее расщепление d -зон при возникновении спонтанной намагниченности, тем больше величина обменной магнитострикции в материале.

Наличие корреляции между магнитосопротивлением композитов и магнитострикцией насыщения их металлической фазы подтверждает факт того, что в туннельном электропереносе активное участие принимают не только s - и p - электроны, но и d -электроны. Их участие обусловлено увеличением плотности поляризованных электронных состояний на поверхности Ферми вследствие расщепления d -подзон, пропорционального величине магнитострикции металлической фазы композитов, и имеющейся значительной s - d -гибридизацией.

Корреляция магнитострикции и магнитосопротивления имеет важное прогностическое значение: магнитострикция металлической фазы в данном случае играет роль макроскопического,

легко измеряемого экспериментально параметра, величина которого свидетельствует о степени расщепления d -подзон и, косвенно, о степени поляризации электронов. Величина магнитострикции металлического сплава может представлять собой определяющий параметр, на основе которого следует осуществлять выбор проводящей фазы при разработке новых композитов.

4.6. Роль диэлектрической матрицы в величине магниторезистивного эффекта

4.6.1. Влияние термического воздействия на магнитосопротивление

Сравнительные исследования МС в композитах, различающихся материалом диэлектрической матрицы и материалом ферромагнитной фазы, свидетельствуют о том, что основным фактором, определяющим величину магнитосопротивления в композитах, является элементный состав сплава, формирующего металлическую фазу, а критерием выбора сплава может быть значение его магнитострикции. Замена диэлектрической матрицы (например, оксид кремния заменяется оксидом алюминия) не приводит к изменению величины МС. Вместе с тем, из исследований изменения электросопротивления композитов в результате изотермических отжигов следует, что термическое воздействие в разной степени влияет на удельное электросопротивление композитов в зависимости от материала диэлектрика. Поскольку электроперенос в наногранулированных композитах осуществляется за счет упругого и неупругого туннелирования электронов между гранулами, а непосредственное туннелирование между соседними гранулами является спин-зависимым и определяет магниторезистивные свойства композитов, можно априори предполагать, что термическая обработка композиционных материалов будет также по-разному влиять на значения МС, в зависимости от элементного состава диэлектрика.

Подробное исследование влияния термообработки на МС гранулированных композитов проведено в системах, выбор которых диктовался необходимостью сопоставления композитов с одной и той же диэлектрической фазой, но с разными металлическими фазами – и наоборот: $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. На рис. 4.15 показаны концентрационные зависимости МС трех исследованных систем в исходном состоянии и после отжигов при 723 К. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в результате изотермических отжигов на концентрационной зависимости МС от состава наблюдаются как общие изменения (носящие качественный характер), так и индивидуальные отличия.

К изменениям общего характера относится уменьшение значений МС в композитах, находящихся вблизи и за порогом перколяции. Во всех композитах образцы, проявляющие в исходном состоянии максимальные для конкретной системы значения МС, после отжига обнаруживают уменьшение магнитосопротивления, рис. 4.15. Фактически происходит смещение максимума магниторезистивного эффекта в область составов, богатых диэлектриком. В доперколяционной области составов во всех композитах наблюдается увеличение значений МС, однако количественно эти изменения различны и зависят от состава композитов. Максимальное увеличение МС (в 2-3 раза, т.е. 150 - 200 %) наблюдается в композитах системы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$. В том случае, если при том же составе металлической фазы $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})$ композит содержит оксид алюминия вместо оксида кремния – увеличение МС в результате отжигов незначительно и составляет 15 – 20 %, то есть на порядок меньше. Такое же, крайне незначительное, увеличение МС наблюдается после отжигов в композитах $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

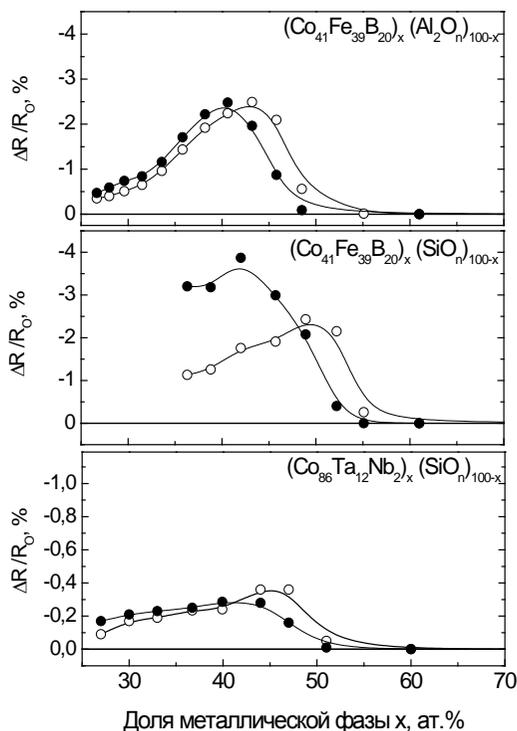


Рис. 4.15. Концентрационные зависимости величины ГМС в гранулированных композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ в исходном состоянии (○) и после отжига при 723 К (●).

Непосредственные структурные исследования показывают, что при нагреве композитов до 600 – 800 К (то есть до температур при которых не происходит разрушения наногранулированности композитов) происходит некоторое увеличение среднего размера гранул. Увеличение достигает 10 % и наблюдается как в композитах с многоэлементными гранулами, так и в композитах с моноэлементными ферромагнитными фазами, например, Fe-SiO₂, Co-Al-O, Co-SiO₂. Вблизи порога перколяции, ко-

гда расстояния между гранулами минимальны, увеличение диаметра гранул после отжмгов приводит к двум последствиям. Во-первых, происходит образование перколяционных проводящих кластеров (за счет физического контакта гранул друг с другом), а во-вторых, происходит формирование макроскопических ферромагнитных доменов. Формирование перколяционных кластеров и макродоменов приводит к снижению величины магнитосопротивления. Наличие перколяционных кластеров в композите свидетельствует о том, что электропроводность через него осуществляется не только за счет туннелирования между гранулами, но и за счет переноса по металлическим каналам, сформированным объединенными гранулами. Число туннельных барьеров, которые необходимо преодолевать электронам проводимости, уменьшается, приводя к снижению доли туннельной проводимости по отношению к общей, суммарной, проводимости. Отсюда наблюдаемое резкое уменьшение МС до нулевых значений на пороге перколяции (рис. 4.15, композиты $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{48}(\text{Al}_2\text{O}_n)_{52}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_n)_{45}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_{51}(\text{SiO}_n)_{49}$). С другой стороны, образование макродоменов (даже без физического контакта гранул) приводит к тому, что в пределах этих макродоменов магнитные моменты всех гранул оказываются параллельны друг другу вследствие обменного взаимодействия. Поскольку гранулы в макродоменах оказываются обменносвязанными и их перемагничивание происходит скоррелированно, туннелирование электронов между такими гранулами становится независимым от внешнего магнитного поля. При наличии поля ($H \neq 0$) и при его отсутствии ($H = 0$) магнитные моменты гранул остаются коллинеарными. Этим объясняется уменьшение МС в композитах, находящихся вблизи порога перколяции (рис. 4.15, 43-46 ат.% для $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, 49-52 ат.% для $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$

и 44-47 ат.% для $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$.

Рассмотрим теперь область составов, расположенных до порога перколяции, в которых наблюдается рост значений МС. За наблюдаемое увеличение магнитосопротивления ответственны два механизма. Во-первых, как и в композитах, находящихся вблизи порога перколяции, отжиги приводят к некоторому росту диаметра гранул, уменьшая тем самым ширину диэлектрического барьера. Это приводит к росту туннельной проводимости и увеличению, соответственно, значений магнитосопротивления, наблюдаемому для всех без исключения композитов (рис. 4.15), несмотря на общее снижение электропроводности. Второй механизм связан с комбинированным характером проводимости в гранулированных композитах в доперколяционной области. В гранулированных композитах реализуется спин-зависимое туннелирование электронов между гранулами (непосредственно из гранулы в гранулу) и туннелирование электронов по локализованным состояниям в диэлектрической матрице (прыжковая проводимость). Как правило, в результате термических отжигов происходит уменьшение числа дефектов, по которым реализуется прыжковая проводимость. Уменьшение локализованных состояний приводит к снижению прыжковой проводимости, и это подтверждается увеличением удельного электросопротивления композитов после отжига. Прямое туннелирование между гранулами (спин-зависимое туннелирование) практически не изменяется в результате отжигов и, следовательно, туннельная проводимость остается без изменений. Если же принять во внимание некоторое уменьшения ширины диэлектрического барьера в результате отжигов, то спин-зависимая проводимость должна даже возрасти. В любом случае, в общей, комбинированной, проводимости гранулированных композитов в результате отжигов возрастает относительная доля туннельной проводимости, в то время как доля прыжковой проводимости уменьшается. Следова-

тельно, изменение (увеличение) туннельной проводимости, обусловленное внешним магнитным полем, будет более значимо в отожженном композите по сравнению с композитом, находящимся в исходном состоянии. А изменение туннельной проводимости, вызванное внешним магнитным полем, это и есть магнитосопротивление.

На рис. 4.16 схематично показан механизм увеличения МС композитов в результате термического отжига. Предположим, что в исходном состоянии прыжковая проводимость композита равна $\sigma_{\text{пржк}} = 2\sigma$, туннельная проводимость – $\sigma_{\text{тнл}} = 2\sigma$, а увеличение туннельной проводимости в результате воздействия внешнего магнитного поля составляет $\sigma_{\text{мс}} = 0,2\sigma$ (что соответствует экспериментальным значениям магнитосопротивления). Пусть также прыжковая проводимость $\sigma_{\text{пржк}}$ после изотермического отжига уменьшается в два раза, что не является преувеличением, поскольку отжиг доперколяционных композитов с матрицей из оксида кремния приводит к увеличению электросопротивления более чем на порядок. Таким образом, в отожженном композите $\sigma_{\text{пржк}} = \sigma$, $\sigma_{\text{тнл}} = 2\sigma$, $\sigma_{\text{мс}} = 0,2\sigma$. Для упрощения здесь не рассматривается увеличение туннельной проводимости вследствие сужения диэлектрического барьера. Магнитосопротивление, выраженное через проводимость, имеет вид:

$$\Delta R / R_0 = [(\sigma(0) - \sigma(H)) / \sigma(H)] \cdot 100\%, \quad (4.10)$$

где $\sigma(0) = \sigma_{\text{пржк}} + \sigma_{\text{тнл}}$, $\sigma(H) = \sigma_{\text{пржк}} + \sigma_{\text{тнл}} + \sigma_{\text{мс}}$.

В этом случае при подстановке выбранных значений получаем:

$$\sigma(0)^{\text{исх}} = 4\sigma, \quad \sigma(H)^{\text{исх}} = 4,2\sigma, \quad \sigma(0)^{\text{отж}} = 3\sigma, \quad \sigma(H)^{\text{отж}} = 3,2\sigma$$

тогда в исходном состоянии $\Delta R / R_0^{\text{исх}} = (4 - 4,2) / 4,2 \cdot 100\% = 4,8\%$,

а после отжига $\Delta R / R_0^{\text{отж}} = (3 - 3,2) / 3,2 \cdot 100\% = 11\%$.

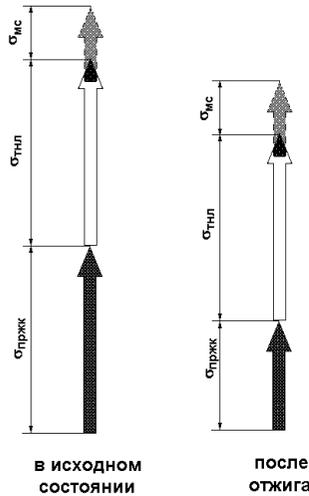


Рис. 4.16. Схематичное изображение механизма увеличения ГМС гранулированного композита в результате отжига. $\sigma_{\text{пржк}}$ – прыжковая проводимость, $\sigma_{\text{тнл}}$ – туннельная проводимость, $\sigma_{\text{мс}}$ – увеличение туннельной проводимости при приложении внешнего магнитного поля.

Как следует из приведенного примера, изменение величины МС определяется степенью уменьшения прыжковой проводимости – $\sigma_{\text{пржк}}$. В свою очередь, уменьшение прыжковой проводимости обусловлено снижением числа локализованных состояний в диэлектрической матрице, по которым осуществляется эта проводимость. С другой стороны, исходное число локализованных состояний и степень изменения этого числа в результате отжигов зависят от состава композитов и, прежде всего, от элементного состава диэлектрической матрицы. На рис. 4.17 приведены среднее число локализованных состояний $\langle n \rangle$ в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ до и после от-

жиги при 723 К, рассчитанное в соответствии с моделью неупругого резонансного туннелирования, а также относительное изменение удельной проводимости композитов в результате этих же отжигов. Как следует из полученных данных, максимальное изменение числа $\langle n \rangle$ происходит при отжиге композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, причем в этой же системе наблюдается максимальное уменьшение электропроводности в результате отжига. Следовательно, чем больше число локализованных состояний в исходном композите (чем более дефектна диэлектрическая матрица), тем в большей мере отжиги влияют на изменение её свойств, уменьшая прыжковую проводимость и приводя к росту значений МС относительно исходных значений.

Таким образом, из анализа данных, представленных на рис. 4.17 для композитов с общей металлической фазой состава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$, следует, что диэлектрическая матрица из оксида алюминия является более совершенной (в отношении плотности локализованных состояний) и соответственно в меньшей степени подвержена влиянию термической релаксации, нежели оксид кремния. Это связано с высоким значением Гиббсовской энергии образования оксида алюминия (-1582 кДж·моль $^{-1}$), обуславливающим большой энергетический выигрыш при формировании оксида алюминия, по сравнению с оксидами элементов, образующих металлическую фазу композита (т. е. Fe, Co, B) и оксидом кремния. Более высокая чувствительность диэлектрической матрицы к термическому воздействию в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ по сравнению с $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ связана, по-всей видимости, с присутствием атомов бора в первой системе. Бор, входящий в состав металлической фазы $\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20}$, легко образует устойчивые оксиды, причем энергии связи B-O и Si-O примерно одинаковы (460 и 444 кДж·моль $^{-1}$ соответственно).

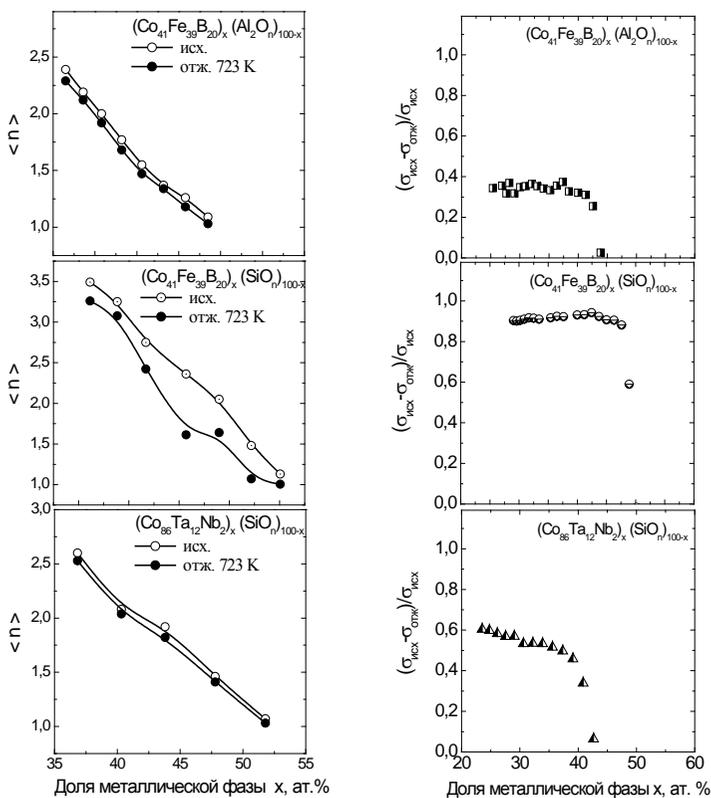


Рис. 4.17. Среднее число локализованных состояний между соседними гранулами $\langle n \rangle$ и относительное изменение удельной проводимости $(\sigma_{\text{исх}} - \sigma_{\text{отж}})/\sigma_{\text{исх}}$ гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$, $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Ta}_{12}\text{Nb}_2)_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ в исходном состоянии и после отжига при 723 К.

Поэтому в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ часть атомов кислорода взаимодействует не с кремнием, как это происходит в композитах с другими металлическими фазами, а с бором. В результате число оборванных связей кремния в таком диэлек-

трике возрастает, что приводит к более высоким значениям $\langle n \rangle$ и большей лабильности самого диэлектрика при отжигах.

Как удельное электросопротивление, так и магнитосопротивление гранулированных композиционных материалов крайне чувствительны к особенностям морфологии (размеры гранул, расстояние между ними и т.п.). Это очень хорошо показано в эксперименте в котором проводились серии пятиминутных изотермических отжигов гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$, при температурах, отличающихся друг от друга на 100 градусов. После каждого отжига образцы охлаждались, и при комнатной температуре производилось измерение величины их магнитосопротивления и удельного электросопротивления, после чего осуществлялся отжиг при более высокой температуре. На рис. 4.18 представлены концентрационные зависимости МС этих композитов в исходном состоянии и после отжигов. Очевидно, что последовательное увеличение температуры отжига композитов, находящихся за порогом перколяции, приводит к постепенному уменьшению величины МС. Снижение значений МС, вплоть до полного исчезновения магнитосопротивления в материале, обусловлено последовательным укрупнением перколяционных кластеров, приводящим к увеличению металлической проводимости по сформировавшейся сплошной металлической сетке. Это подтверждается систематическим уменьшением удельного электросопротивления соответствующих композитов ($x = 60; 58 \text{ ат.}\%$), показанным на рис. 4.19.

Противоположная картина наблюдается в композитах, расположенных до порога перколяции. Вплоть до некоторого критического значения увеличение температуры отжига влечет за собой рост значений МС (рис. 4.18). В рамках модели комбинированной проводимости, увеличение магнитосопротивления обусловлено уменьшением числа локализованных состояний в диэлектрике вследствие миграционных процессов.

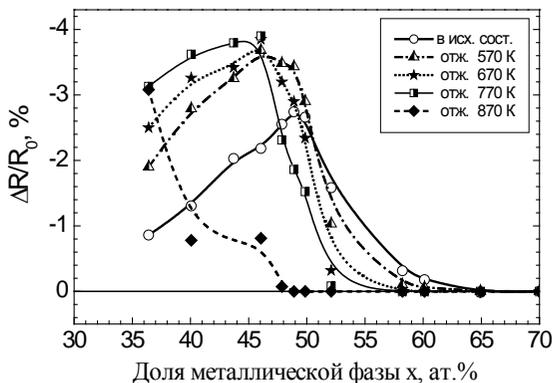


Рис. 4.18. Концентрационная зависимость ГМС гранулированных композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ после изотермических отжигов. Температура изотермических отжигов показана на вставке.

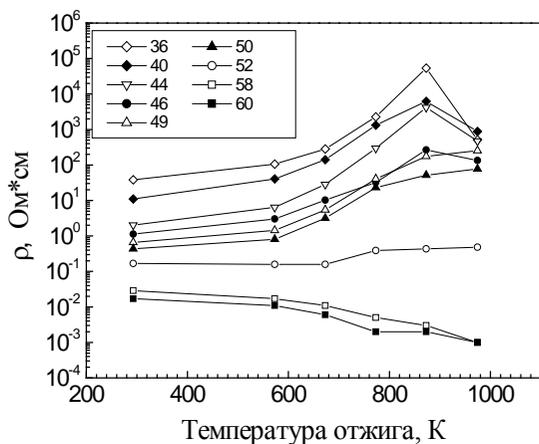


Рис. 4.19. Зависимость удельного электросопротивления гранулированных композитов от температуры отжига. Цифрами на вставке обозначено содержание металлической фазы в ат.%.

Более высокие значения температуры отжига способствуют увеличению диффузионной подвижности атомов и более радикальным изменениям свойств диэлектрика. Тот факт, что при отжигах в интервале 570-770 К происходят изменения свойств диэлектрика, подтверждается монотонным ростом удельного электросопротивления композитов после каждого отжига (рис. 4.19, для $36 \text{ ат. \%} \leq x \leq 50 \text{ ат. \%}$). Важно подчеркнуть, что в результате данной термической обработки морфология композитов практически не меняется, они остаются наногранулированными.

Радикальные изменения в поведении МС исследуемых композитов наблюдаются после отжига при 870 К. В образцах, расположенных вблизи порога перколяции (48-52 ат. %), магнитосопротивление исчезает, а в образцах, отстоящих достаточно далеко от порога (40-46 ат. %), МС уменьшается в три-четыре раза (рис. 4.18). Эти изменения отражают морфологические превращения, начинающиеся в композитах. При данной температуре начинается разрушение наногранулированной структуры и формирование поликристаллической среды, в которой отсутствует физическая причина для возникновения гигантского магнитосопротивления. Высокие значения МС (3 %), наблюдаемые в композите с минимальным содержанием металлической фазы – $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{V}_{20})_{36}(\text{SiO}_n)_{64}$, определяются сохранением наногранулированной структуры после отжига при 870 К. Дело в том, что гранулы меньшего размера являются более устойчивыми к разрушению при термическом воздействии, нежели гранулы большего диаметра, из-за вклада поверхностной энергии. Поэтому для формирования гомогенной, поликристаллической структуры в композите с большим содержанием диэлектрика необходимы более высокотемпературные отжики.

4.6.2. Влияние условий получения на величину магнитосопротивления

Одной из основных причин появления дефектов, образующих локализованные состояния в диэлектрической матрице, являются специфические условия формирования гранулированных композитов – осаждение материала из газовой фазы на подложки. Вместе с тем известно, что структура гомогенных тонких пленок, а также гранулированных композитов, получаемых методами напыления, чувствительна к технологическим параметрам процесса формирования твердотельной среды. Поэтому логично предполагать, что и величина МС может изменяться при изменении условий получения композитов. Действительно, при обеспечении таких условий формирования гранулированного материала, при которых число локализованных состояний в диэлектрике уменьшается, получаемый материал должен характеризоваться более высокими значениями магнитосопротивления. Одним из возможных вариантов создания таких условий является введение реактивных газов в напылительную камеру при осаждении композита на подложки. Такой эксперимент был проделан, для чего осуществлялось напыление композитов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_n)_{100-x}$ и $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{Al}_2\text{O}_n)_{100-x}$ в присутствии кислорода или азота в вакуумной камере, при различном парциальном давлении этих газов. На рис. 4.20 представлены зависимости максимального значения МС, обнаруженного в композитах, от величины парциального давления кислорода (или азота), поддерживаемого в данном процессе. Каждая точка на графике (рис. 4.20) соответствует максимальной величине МС, полученной в результате измерения магнитосопротивления всех образцов, осажденных при определенном значении парциального давления реактивного газа и отличающихся друг от друга соотношением диэлектрической и металлической фаз.

Анализ полученных результатов позволяет выделить две основные особенности, связанные с влиянием реактивных газов

на величину МС:

– добавление в аргон реактивных газов (кислорода и азота) приводит к значительному (в два–три раза) росту величины МС в получаемых композитах;

– в случае введения кислорода в камеру на зависимости МС от парциального давления O_2 наблюдается максимум.

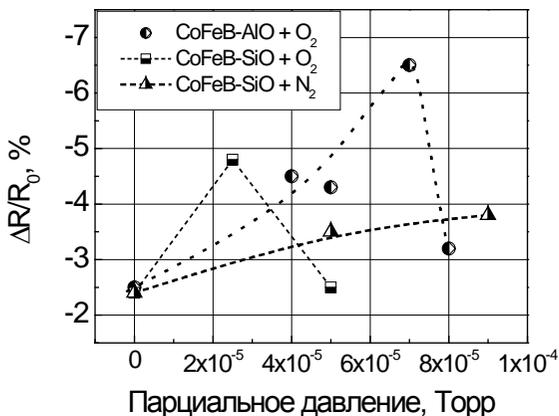


Рис. 4.20. Зависимость максимального значения ГМС в гранулированных композитах $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(SiO_n)_{100-x}$ и $(Co_{41}Fe_{39}B_{20})_x(Al_2O_n)_{100-x}$ от давления реактивного газа (O_2 или N_2), вводимого в вакуумную камеру.

Модель комбинированной проводимости в гранулированных композитах позволяет объяснить механизм увеличения магнитосопротивления при использовании реактивных газов. Наличие избыточного количества атомов кислорода (азота) при формировании композитов способствует заполнению оборванных связей кремния (или алюминия), существующих в диэлектрике. Поскольку с точки зрения электропроводности оборванные связи можно рассматривать как локализованные состояния, в результате применения реактивного распыления происходит

снижение числа локализованных состояний и соответственно уменьшение доли прыжковой проводимости в общей, суммарной, проводимости композитов. Следовательно, доля туннельной проводимости, зависящей от внешнего магнитного поля и определяющей МС, возрастает. Увеличение МС наблюдается для обеих исследованных систем, как в случае добавления кислорода, так и в случае добавления азота (рис. 4.20), однако влияние кислорода в несколько раз больше. При использовании кислорода в качестве реактивного газа МС возрастает в несколько раз, тогда как при использовании азота с тем же парциальным давлением – увеличивается лишь на 50 %, что связано с более высокой химической активностью кислорода по сравнению с азотом.

Косвенным доказательством того, что введение кислорода или азота в напылительную камеру приводит к «заполнению» оборванных связей в диэлектрической фазе, может быть увеличение удельного электросопротивления композитов. Рост удельного электросопротивления при сохранении и даже увеличении значений МС указывает на то, что основная доля атомов реактивных газов взаимодействует с диэлектрической фазой и слабо реагирует с металлической фазой. Однако и здесь существует некоторый количественный предел. Увеличение парциальных давлений кислорода и азота влечет за собой рост значений МС, однако зависимость не является монотонно-возрастающей. При превышении некоторого критического значения парциального давления кислорода значение МС резко уменьшается. Это свидетельствует о достижении такой концентрации кислорода, при которой происходит не только окисление диэлектрика до концентраций, близких к стехиометричным, но и о начале интенсивного окисления металлических гранул. Окисление гранул приводит, во-первых, к увеличению ширины диэлектрического барьера между соседними гранулами, а, во-вторых, к изменению магнитных характеристик гранул (известно, например, что оксиды ферромагнитных элементов являются

антиферромагнитными). Оба указанных процесса приводят к уменьшению МС (рис. 4.20). В случае азота выход на максимум не обнаружен, что обусловлено его меньшей химической активностью. По всей видимости, снижение значений МС должно наблюдаться при больших парциальных давлениях азота.

Вторым вариантом обеспечения условий получения композитов, уменьшающих число локализованных состояний в диэлектрике, является нагрев подложек. В этом случае интенсифицируются диффузионные процессы в образующемся композите, что способствует формированию более равновесной структуры, как с точки зрения морфологии (гранулы несколько увеличиваются в размерах и приобретают более совершенную форму), так и с точки зрения стехиометрии. Меньшее число атомов металла растворяется в диэлектрической матрице, а атомы кислорода, в силу энергетической целесообразности, в меньшей степени взаимодействуют с атомами металлов. Результаты экспериментов подтверждают вышесказанное. На рис. 4.21 приведены максимальные значения МС, измеренные в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, которые были получены при напылении на нагретые до различных температур подложки. Чем выше температура подложки, тем большее значение МС фиксировалось при измерениях (максимальное значение 3,9 % достигнуто при температуре подложки 525 К). К сожалению, нагревать подложку до более высоких температур, с целью дальнейшего увеличения значений МС, нецелесообразно, поскольку в этом случае проблематичной оказывается само формирование гранулированной структуры.

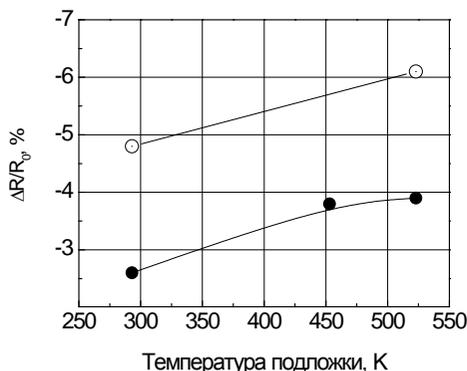


Рис. 4.21. Зависимость максимального значения магнитосопротивления в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$ от температуры подложки. Композиты получены ионно-лучевым распылением в чистом аргоне (●) и в смешанной атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ (○).

Таким образом, оба способа увеличения магнитосопротивления гранулированных композитов при их получении, предложенные на основе модели комбинированной проводимости, приводят к ожидаемым последствиям. Возможность того, позволяет ли одновременное использование этих приемов еще более увеличить магнитосопротивление композитов, также исследована экспериментально, и были получены убедительные положительные результаты (рис. 4.21). Как следует из приведенных данных, максимальное значение МС в гранулированном композите может быть увеличено в несколько раз за счет изменения параметров напыления. Так, исходно максимальное значение магнитосопротивления в композитах $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{100-x}$, полученных обычным ионно-лучевым распылением, составляет 2,8 %. При использовании реактивного распыления в атмосфере $\text{Ar}+\text{O}_2$ с парциальным давлением кислорода $P=2,5 \cdot 10^{-5}$ Па и осаждении на подложки, нагретые до 523 К, максимальная величина МС возрастает до 6,1 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нанокomпозиты металл-диэлектрик являются уникальными, искусственно создаваемыми наноструктурами. Свойства нанокomпозитов определяются элементарным составом фаз и соотношением между ними. Доперколяционные нанокomпозиты являются гранулированной средой, проявляют сложный, нематаллический тип электропереноса в основе которого лежит эффект туннелирования. С магнитной точки зрения (при условии, что металлическая фаза является ферромагнитной) доперколяционные нанокomпозиты являются суперпарамагнетиками. Сочетание этих факторов приводит к возникновению туннельного магнитосопротивления, величина которого зависит от состава металлической фазы и может быть увеличена различными технологическими приемами.

Рассмотренные свойства нанокomпозитов являются основными и базовыми. Благодаря наноструктуре и физическим особенностям, описанным в данном пособии, нанокomпозиты проявляют целый ряд других уникальных свойств, которые имеют реальное практическое приложение. К ним следует отнести Кулоновскую Блокаду, аномальное анизотропное положительное магнитосопротивление, аномальный эффект Холла, высокие значения магнитной проницаемости в области СВЧ диапазона. Эти уникальные свойства нанокomпозитов будут изложены в следующем издании.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Structural and electrical properties of granular metal films /B.Abeles, P. Sheng M.D.Coutts and Y. Arie // *Advances in Physics.*-1975.-V.24.-P.407-461.
2. Helman J.S., Abeles B. Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films // *Phys. Rev. Lett.*-1976.-V.37, N.21.-P.1429-1433.
3. Sheng P., Abeles B. and Arie Y. Hopping conductivity in granular Metals // *Phys.Rev.Lett.*-1973.-V.31, N.1.-P.44-47.
4. Chien C.L. Giant magneto-transport phenomena in granular magnetic systems// *Mater.Sci. & Eng.*-1995.-B31.- P.127-131.
5. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S. Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films // *Mater.Sci. & Eng.*-1995.-V.B31.-P.219-223.
6. Pakhomov A.B. and Yan X. Resistivity and Hall resistivity in percolating (NiFe)-SiO₂ films // *Sol. State Commun.*-1996.-V.99.-P.139-142.
7. Sato H. et al. Thermoelectric power and Hall effect in Co-Al-O granular films// *J.Phys.Soc.Japan.*-1998.-V.67, N.7.-P.2193-2196.
8. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы.-М.: Наука, 1986.-368 с.
9. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // *УФН.*-1998.-Т.168. Т.1.-С.55-83.
10. Wolf S.A., Treger D. Spintronics: A new paradigm for electronics for the new millennium // *IEEE Transactions on Magnet.ics.*-2000.-V.36, N.5.-P.2748-2751.
11. Sankar S., Berkowitz A.E., Smith D.J. Spin-dependent transport of Co-SiO₂ granular films approaching percolation // *Phys.Rev.B.*-2000.-V.62, N.21.- P.14273-14278.
12. Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. Spin-dependent tunneling phenomena in insulating granular systems // *JMMM.*-1997.-V.165.-P.141-148.

13. (Fe-Co)-(Mg-fluoride) insulating nanogranular system with enhanced tunnel-type giant magnetoresistance / N.Kobayashi, S.Ohnuma, T.Masumoto, H.Fujimori // J.Appl.Phys.-2001.-V.90, N.8.-P.4159-4162.

14. Optimum tunnel barrier in ferromagnetic-insulator-ferromagnetic tunneling structures /J.S.Moodera, E.F.Gallagher, K.Robinson and J.Nowak // Appl.Phys.Lett.-1997.-V.70.-P.3050-3068.

15. Microstructure of Co-Al-O granular thin films / M.Ohnuma, K.Hono, E.Abe et al. // J.Appl.Phys.-1997.-V.82, N.11.-P.5646-5652.

16. Изотропное положительное магнитосопротивление наногранулированных композиционных материалах Co-Al₂O₃ / О.В.Стогней, А.В.Ситников и др. // Физика Твёрдого Тела. - 2007, том 49, вып. 1 С.158-164.

17. Composition dependence of particle size distribution and giant magnetoresistance in Co-Al-O granular films / Yakushiji K., Mitani S., Takanashi K. et al // JMMM.-2000.-V.212.-P.75-81.

18. Thermal stability of thin-film amorphous W-Re, W-Ru and Ta-Ir alloys

19. Change of the electrical properties of the granular CoFeB-SiO nanocomposites after heat treatment / O.V. Stognei, V.A. Slyusarev, Yu.E. Kalinin et al // Microelectronics Engineering.-2003.-V.69, N.2-4.-P.476-479.

20. Влияние изотермических отжигов на магнитные свойства аморфных нанокompозитов металл-диэлектрик / О.В.Стогней, Ю.Е.Калинин и др. // Техника машиностроения, 2003. -N.6(46). – С. 43-48.

21. Jae-Geun Ha, S.Mitani, K.Takanashi, M.Ohnuma, K.Hono, H.Fujimori Annealing effect of tunneler type GMR in Co-Al-O granular thin films // JMMM.-1999.-V.198-199.-P.21-23.

22. Microstructure change in Co₄₆Al₁₉O₃₅ granular thin films by annealing / M.Ohnuma, K.Hono, H.Onodera et al. // NanoStructured Materials.-1999.- V.12.-P.573-576.

23. Efros A.L., Shklovski B.I. Conduction of nanostructured metall-insulator // Phys. Stat. Solid. B.-1976.- N 76.- P.475-490.
24. Sheng P., Klafter J. Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems // Phys. Rev. B.-1983.-V.B 27. -P.2583-2586.
25. Sheng P. Electronic transport in granular metal films // Philosophical Magazine B.-1992.-V.65, N.3.-P.357-384.
26. Electrical properties and giant magnetoresistance of the CoFeB-SiO₂ amorphous granular composites / Yu.E.Kalinin, A.V.Sitnikov, O.V.Stogney, I.V.Zolotukhin, P.V.Neretin // Material Science and Engineering-2001.- V.304-306.-P.941-945.
27. Резистивные и магниторезистивные свойства гранулированных аморфных композитов CoFeB-SiO_n / О.В.Стогней, Ю.Е.Калинин, А.В.Ситников, И.В.Золотухин, А.В.Слюсарев // Физика металлов и металловедение.-2001.-Т. 91, №1.-С.24-31.
28. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.- М.: Мир, 1982. Т.1.-368 с.
29. Эфрос А.Л., Шкловский Б.И. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // УФН.-1974.-Т.117, N.3.-С.2-14.
30. Глазман Л.И., Шехтер Р.И. Неупругое резонансное туннелирование электронов через потенциальный барьер // ЖЭТФ.-1988.-Т.94, вып.1.-С.292-306.
31. Петров Ю.И. Физика малых частиц.-М.: Наука, 1982.-359 с.
32. Электронный транспорт в магнитном поле в гранулированных пленках аморфной двуокиси кремния с ферромагнитными наночастицами / Л.В.Луцев, Ю.Е.Калинин, А.В.Ситников, О.В.Стогней // ФТТ.-2002.-Т.44, вып.10.-С.1802-1810.
33. Гранулированные нанокompозиты металл-диэлектрик с аморфной структурой / Ю.Е.Калинин А.Т.Пономаренко А.В.Ситников, О.В.Стогней // Физика и химия обработки материалов.-2001.-№.5.-С.14-20.

34. Magnetic correlations in non-percolated Co-SiO₂ granular films /S.Sankar, D.Dender, J.A.Borchers et al. // JMMM.-2000.-V.221.-P.1-9.
35. Вонсовский С.В. Магнетизм.-М.: Наука, 1971.-1032 с.
36. Chien C.L.Granular magnetic solids // J.Appl.Phys.-1991.-V.69, N.8.-P.5267-5272.
37. Kodama R.H. Magnetic nanoparticles // JMMM.-1999.-V.200.-P.359-372.
38. Fiorani D., Tholence J., Dormann J.L. Magnetic properties of small ferromagnetic particles (Fe-Al₂O₃ granular thin films): comparison with spin glass properties // J.Phys.C.-1986.-V.19.-P.5495-5507.
39. Low temperature behaviour of the giant magnetoresistivity in CoFeB-SiO_n granular composites / O.V.Stognei, Yu E. Kalinin et al. // J. Phys.: Condens. Matter., 2003.-V. 15. - P.4267-4277.
40. Fiorani D. Collective magnetic state in nanoparticles systems // JMMM.- 1999.-V.196.-P.143-147.
41. Hansen M.F., Morup S. Models for dynamics of interacting magnetic nanoparticles // JMMM.-1998.-V.184.-P.262-274.
42. Slonczewski J.C. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by tunneling barrier // Physical Review B.-1989.-V.39, N.10.-P.6995-7002.
43. Julliere M. Tunneling between ferromagnetic films // Phys.Lett.-1975.-V.54A, N.3.-P.225-226.
44. Spin-dependent tunneling with Coulomb blockade / L.F.Schelp, A.Fert,F.Fettar et al. // Phys.Rev.B.-1997.-V.56, N.10.-P.R5747-R5750.
45. О.В.Стогней, А.В.Ситников Анизотропия аморфных наногранулированных композитов CoNbTa-SiO_n и CoFeB-SiO_n // Физика твердого тела. - 2010. – т.52, №.12. – С. 2356-2364.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть I Графены и термоэлектричество.....	3
Введение.....	3
1 Графены и нанографиты.....	5
1.1 Теоретические сведения.....	5
1.2 Методы получения графенов.....	16
1.3 Применение графенов.....	37
1.4 Нанографиты: структура, методы получения, свойства и применение.....	53
Заключение.....	64
2 Термоэлектрические материалы нанометрового масшта- ба.....	66
2.1 Введение в термоэлектричество.....	66
2.2. Теория термоэлектрического транспорта в малоразмерных твердых телах.....	73
2.3 Одномерный термоэлектрический транспорт в квантовых проволочках.....	91
2.4 Квази-нуль размерные системы, твердые тела, содержащие квантовые точки.....	101
Заключение.....	105
Библиографический список.....	106
Часть II Гранулированные нанокompозиты металл- диэлектрик.....	110
Введение.....	110
1. Морфологические особенности нанокompозиционных материалов	112
2. Электрические свойства гранулированных нанокompо- зитов ферромагнетик-диэлектрик.....	117
2.1. Концентрационная зависимость электросопро- тивления нанокompозитов.....	117
2.2. Теория перколяции и порог перколяции.....	120
2.3. Определение положения порога перколяции в гранулированных композитах металл-диэлектрик...	124

2.4. Механизмы электропереноса в доперколяционных композитах.....	126
2.4.1. Модель термоактивированного туннелирования электронов между гранулами (модель Шенга-Абелеса).....	127
2.4.2. Прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям диэлектрической матрицы вблизи уровня Ферми (Модель Мотта)	132
2.4.3. Модель неупругого резонансного туннелирования.....	135
3. Магнитные свойства гранулированных нанокompозитов ферромагнетик-диэлектрик.....	139
3.1. Основные особенности магнитных свойств наночастиц, сформированных из ферромагнитных элементов. Суперпарамагнетизм.....	139
3.2. Процессы перемагничивания гранулированных нанокompозитов при комнатной температуре.....	145
3.3. Термомагнитный гистерезис в гранулированных нанокompозитах.....	152
3.4. Магнитный гистерезис аморфных гранулированных нанокompозитов при низких температурах.....	157
4. Гигантское магнитосопротивление гранулированных композитов металл-диэлектрик.....	167
4.1. Природа магниторезистивного эффекта в гранулированных нанокompозитах металл–диэлектрик.....	169
4.1.1. Качественная модель магнитосопротивления	171
4.1.2. Количественные модели туннельного магнитосопротивления.....	175
4.2. Концентрационная зависимость магнитосопротивления гранулированных нанокompозитов.....	178
4.3. Корреляция намагниченности и магнитосопротивления.....	

тивления композитов.....	184
4.4. Влияние охлаждения гранулированных нано- композитов на величину магнитосопротивления	188
4.5. Зависимость магнитосопротивления нанограну- лированных композитов от элементного состава ме- таллической фазы.....	194
4.5.1. Корреляция магнитосопротивления и магнитострикции металлической фазы компо- зитов.....	194
4.5.2. Влияние магнитострикции насыщения металлической фазы на магниторезистивные свойства гранулированных нанокомпозитов....	199
4.6. Роль диэлектрической матрицы в величине магниторезистивного эффекта	202
4.6.1. Влияние термического воздействия на магнитосопротивление	202
4.6.2. Влияние условий получения на величину магнитосопротивления	214
Заключение.....	219
Библиографический список.....	220
Оглавление.....	224